cis- und trans-1-Methylcycloheptanol(-2)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

JÜRGEN WÄCHTER

aus Stuttgart

1963

7605

cis- und trans-1-Methylcycloheptanol(-2)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

JÜRGEN WÄCHTER

aus Stuttgart

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1963

Dekan: Professor Dr. G. Möllenstedt

1. Berichterstatter: Professor Dr. Dr.h.c. W. Hückel

2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Graf

Druck: W.&M. Schneider, Tübingen

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Walter Hückel,
unter dessen Anleitung ich diese Arbeit
ausführte, danke ich herzlich für seine
vielseitigen Anregungen, seine mir je-
derzeit erwiesene Unterstützung und sein
stetes Wohlwollen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547607_0032

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Zusammenfassung	4
THEORETISCHER TEIL	
I. Abschnitt. Darstellung von 1-Methylcycloheptanon(-2)	6
1. Darstellung des Ketons durch Ringerweiterung nach N.J. DEMJANOW und M. TIFFENEAU	6
2. Darstellung des Ketons durch Ringerweiterung mit Diazoäthan	8
II. Abschnitt. Darstellung von 1-Methylcycloheptanol(-2)	10
1. Allgemeines zu den Reduktionen von 1-Methylcycloheptanon(-2)	10
2. Zum sterischen Verlauf der Reduktionen	13
a) Katalytische Hydrierung	13
b) Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY mit Aluminiumisopropylat	15
c) Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	16
d) Reduktion mit Natrium und Alkohol	17
III. Abschnitt. Isomerisierungen der 1-Methylcycloheptanole(-2)	18
1. Einleitung	18
2. Durchführung und Ergebnisse der Umlagerungen	19
IV. Abschnitt. Darstellung der reinen cis- und trans-1-Methylcycloheptanole(-2)	21

Seite

V. Abschnitt. Derivate, physikalische Eigenschaften und IR-Spektren der reinen Alkohole und des Cycloheptanols 23

1. Derivate 23

2. IR-Spektrum und Konstellation 24

3. Physikalische Eigenschaften 27

VI. und VII. Abschnitt. Alkoholyse der Toluolsulfonate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols und des Cycloheptanols und die Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure mit Natriumisopropylat 30

1. Kinetische Messungen 30

2. Solvolyse im Großansatz 33

3. Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropylalkohol unter Zusatz von Natriumisopropylat 35

4. Zum Verlauf der Solvolysereaktion 35

VIII. Abschnitt. Pyrolyse der Acetate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) 43

IX. Abschnitt. Darstellung und Eigenschaften der Vergleichssubstanzen 44

1. Methyläther 44

2. Cycloolefine 44

3. Vergleich der physikalischen Eigenschaften analoger Vergleichssubstanzen 45

X. Abschnitt. Benzopersäuretitration der Kohlenwasserstoffe 47

EXPERIMENTELLER TEIL

Seite

Vorbemerkungen 48

I. Abschnitt. 1-Methylcycloheptanon(-2), seine Darstellung und seine Eigenschaften 49

1. Darstellung des Ketons durch Ringerweiterung nach N.J. DEMJANOW und M. TIFFENEAU 49
   a) 1- α Nitroäthylcyclohexanol 49
   b) 1- α Aminoäthylcyclohexanol 50
   c) 1-Methylcycloheptanon(-2) 51
2. Darstellung des Ketons durch Ringerweiterung mit Diazoäthan 51
   a) In-situ-Methode 51
   b) Ex-situ-Methode 52
3. Reindarstellung des Ketons 53
4. Physikalische Eigenschaften, Spektren und Derivate des Ketons 54
   a) Physikalische Daten 54
   b) Spektren 54
   c) Derivate 55

II. Abschnitt. Darstellung von 1-Methylcycloheptanol(-2) 56

1. Darstellung der Alkohole durch Ringerweiterung nach N.J. DEMJANOW und M. TIFFENEAU 56
   a) Darstellung von o-Tolunitril 56
      α) Herstellung von Kupfer(I)cyanidlösung 56
      ß) o-Tolunitril-Darstellung 57
   b) Hydrierung des o-Tolunitrils 58
   c) 1-Methylcycloheptanol(-2) 59

Seite

2. Reduktionen von 1-Methylcycloheptanon(-2) 59
a) Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid 59
b) Reduktion mit Natrium und Äthanol 61
c) Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY mit Aluminiumisopropylat 62
d) Katalytische Reduktion mit Platinmohr in Eisessig unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure 63
e) Vergleich 64

III. Abschnitt. Isomerisierung der 1-Methylcycloheptanole(-2) 66
1. Ausgangsgemische 66
2. Gleichgewichtseinstellung mit Aluminiumisopropylat - Aceton 67
3. Gleichgewichtseinstellung mit Natrium in Paraffin 70
4. Gleichgewichtseinstellung mit Raney-Nickel im Autoklaven 71

IV. Abschnitt. Präparative Darstellung des reinen cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) 73
1. Gaschromatographische Trennung der Alkohole 73
2. Reindarstellung der isomeren Alkohole durch Destillation von Alkoholgemischen über eine Drehbandkolonne 73
a) Reduktion mit Natrium und Äthanol 74
b) Reduktion mit Platinmohr in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure 75
3. Reindarstellung der isomeren Alkohole über die 3-5-Dinitrobenzoate und die sauren Phthalate 75
a) Darstellung des 3-5-Dinitrobenzoats 76
b) Umkristallisation des 3-5-Dinitrobenzoats 77
c) Verseifung des 3-5-Dinitrobenzoats 77
d) Darstellung der sauren Phthalate 78
e) Umkristallisation der sauren Phthalate 79
f) Verseifung der sauren Phthalate 79

Seite

V. Abschnitt. Derivate, physikalische Eigenschaften und IR-Spektren der reinen Alkohole 80

1. Derivate der reinen Alkohole 80

a) 3-5-Dinitrobenzoate 80

b) Saure Phthalate 80

c) Phenylurethane 80

d) p-Toluolsulfonate 81

e) Analyse der Alkohole 81

2. Physikalische Konstanten der reinen Alkohole 82

a) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten 82

b) Bestimmung der Viskositäten 82

c) Geruch 83

d) Vergleich der physikalischen Konstanten der 1-Methylcyclopentanole-,-hexanole- und -heptanole(-2) 83

e) Vergleich der Derivate und physikalischen Konstanten mit denen von M. GODCHOT und G. CAUQUIL gefundenen 84

3. IR-Spektren der reinen Alkohole und des Cycloheptanols und der durch HCl beeinflußten Alkohole 84

a) cis 85

b) trans 86

c) Cycloheptanol 87

VI. Abschnitt. Alkoholyse der Toluolsulfonate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des Cycloheptanols 88

1. Darstellung der p-Toluolsulfonate 88

a) cis-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonat 88

b) trans-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonat 88

c) Cycloheptanol-p-Toluolsulfonat 89

Seite

2. Kinetik der Alkoholyse der p-Toluolsulfonate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des Cycloheptanols 89
a) Meßtechnik 89
b) Berechnung 90
c) Meßreihen 92
d) Vergleichende Übersicht über die Alkoholysen der Toluolsulfonate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des Cycloheptanols 103
3. Methanolyse unter Zusatz von Calciumcarbonat im Großansatz 104
a) Methanolyse des cis-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonats 105
b) Methanolyse des trans-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonats 106

VII. Abschnitt. Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure aus dem cis- und trans-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonat mit Natriumisopropylat 108
a) cis-Tosylat 108
b) trans-Tosylat 109

VIII. Abschnitt. Pyrolyse der Acetate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) 111
1. Darstellung der Acetate 111
a) cis-1-Methylcycloheptylacetat(-2) 111
b) trans-1-Methylcycloheptylacetat(-2) 112
2. Durchführung der Pyrolyse 112
3. Gaschromatographische Analyse 113
a) cis-Acetat 113
b) trans-Acetat 114

Seite

IX. Abschnitt. Darstellung, physikalische Eigenschaften und IR-Spektren der Vergleichssubstanzen für die präparative Methanolyse und Isopropylatspaltung der p-Toluolsulfonate, sowie für die Pyrolyse der Acetate 115

1. Darstellung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 115

a) Tertiär-1-Methylcycloheptanol(-1) 115

b) Δ_1-Methylcyclohepten 116

c) Δ_2-Methylcyclohepten 117

2. Darstellung der Methyläther des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des tertiären Methylcycloheptanols 120

a) Methyläther des tertiären 1-Methylcycloheptanols(-1) 120

b) Methyläther des cis-1-Methylcycloheptanols(-2) 121

c) Methyläther des trans-1-Methylcycloheptanols(-2) 123

X. Abschnitt. Benzopersäuretitration der Kohlenwasserstoffe 125

1. Allgemeines 125

2. Meßreihen 128

a) Cyclohepten 128

b) Δ_1-Methylcyclohepten 129

c) Δ_2-Methylcyclohepten 130

Einleitung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zu den von W. HÜCKEL durchgeführten Untersuchungen über die Konfiguration[1] und Konstellation[2] alicyclischer Alkohole.

Die Untersuchungen über Alkohole der Cycloheptanreihe wurden in Angriff genommen, um festzustellen, inwieweit bei ihnen eine Konstellationsanalyse in ähnlicher Weise durchführbar ist wie bei den Alkoholen der Cyclohexanreihe. Über die Eigenschaften stereo- und strukturisomerer sekundärer Alkohole der Cycloheptanreihe und ihrer Derivate sind nur wenig zuverlässige Daten in der Literatur zu finden; über ihre IR-Spektren ist so gut wie nichts bekannt. Von der Kinetik der Solvolyse, bei der sich die cis-trans-isomeren Cyclohexanole charakteristisch unterscheiden, ist lediglich für das Cycloheptanol selbst bekannt, daß die Acetolyse seines Toluolsulfonats wesentlich rascher verläuft als beim Cyclohexanol, je nach Vergleichstemperatur etwa 30 bis 40-mal so rasch.[3][4] Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte sind nicht untersucht worden. Die Erklärung, die H. C. BROWN[4] hierfür gegeben hat, indem er eine "I-strain" im 7-Ring dafür verantwortlich macht, die bei Ionisierung zum Carbeniumion verschwinden soll, ist also auf einer sehr schmalen Basis begründet; abgesehen davon trägt diese Feststellung nichts zur Konstellation des Cycloheptanrings bei.

---

1) W. HÜCKEL und Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 533, 128 (1938).

2) W. HÜCKEL und Y. RIAD, Liebigs Ann. Chem. 637, 33 (1960).

1)2) W. HÜCKEL, M. MAIER, E. JORDAN und W. SEEGER, Liebigs Ann. Chem. 616, 46 (1958).

1)2) W. HÜCKEL und Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959), dort weitere Literaturhinweise.

3) R. HECK und V. PRELOG, Helv. chim. Acta 38, 1541 (1955).

4) H. C. BROWN und G. HAM, J. Amer. chem. Soc. 78, 2735 (1956).

In der vorliegenden Arbeit sollen hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften der beiden cis-trans-isomeren 1-Methylcycloheptanole(-2), die experimentellen Ergebnisse in Geschwindigkeit und Reaktionsprodukten bei der Alkoholyse wie bei der E2-Abspaltung mit Alkoholat ihrer p-Toluolsulfonate sowie bei der Pyrolyse ihrer Acetate untereinander und mit den Ergebnissen der entsprechenden Versuche an den 1-Methylcyclohexanolen(-2) und 1-Methylcyclopentanolen(-2) nebst ihren Derivaten verglichen. sowie dem Cycloheptanol und seinem Toluolsulfonat gegenübergestellt werden.

Zuerst war in größeren Mengen das 1-Methylcycloheptanon(-2) darzustellen. Daneben war die Stereospezifität verschiedener Reduktionsmittel am Beispiel des erwähnten Ketons zu untersuchen, außerdem mußte die Gleichgewichtseinstellung der isomeren Alkohole mit Natrium, Aluminiumisopropylat und Raney-Nickel vorgenommen werden. Zum dritten wurden die sterisch reinen isomeren 1-Methylcycloheptanole(-2) dargestellt, ihre Eigenschaften und die ihrer Derivate ermittelt und untereinander und mit denen des Cycloheptanols, sowie denen der analogen Cyclohexanole und Cyclopentanole verglichen.

Weiterhin sollte in diesem Zusammenhange zu den von W. HÜCKEL[5] vor längerer Zeit begonnenen Arbeiten über die Solvolyse ein Beitrag geleistet werden. Dazu waren neben der kinetischen Verfolgung der Alkoholyse der p-Toluolsulfonsäureester des Cycloheptanols und des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen, besonders die Reaktionsprodukte der Solvolyse der Tosylate der stereoisomeren Alkohole im Großansatz zu untersuchen. Die präparativen Ansätze sollten dann Aufschluß über die Richtung der Abspaltung bei der Cycloolefinbildung und über den Umfang der Waldenschen Umkehr bei der Substitution geben.

---

5) W. HÜCKEL und Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959), dort weitere Literaturhinweise.

Schließlich waren die Reaktionsprodukte bei der E1-Abspaltung mit denen der E2-Abspaltung mit Alkoholat qualitativ und quantitativ untereinander und mit denen analoger Cyclohexanole zu vergleichen. Bei der Pyrolyse der Acetate war die Gültigkeit der cis-Abspaltungsregel beim Siebenring zu überprüfen.

Die bei den Umsetzungen zu erwartenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe Δ_1- und Δ_2-Methylcyclohepten, sowie die Methyläther des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des 1-Methylcycloheptanols(-1) mußten dargestellt und Verfahren zu ihrer quantitativen Analyse in Gemischen ausgearbeitet werden. Auch hier wurden die Eigenschaften mit den analogen Cyclohexanolen verglichen. Darüber hinaus wurden die Oxydationsgeschwindigkeiten des Cycloheptens, des Δ_1- und Δ_2-Methylcycloheptens mit Hilfe der Reaktion von PRILESCHAJEW[6] festgestellt und mit denen des Δ_1- und Δ_2-Methylcyclohexens verglichen.

---

6) N. PRILESCHAJEW, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4811 (1909).

Zusammenfassung

Das 1-Methylcycloheptanon(-2) wurde durch Ringerweiterung des Cyclohexanons mit Diazoäthan nach der In-situ-Methode von H. MEERWEIN[7] in größerer Menge dargestellt.

Der sterische Verlauf der Reduktionen entsprach der SKITAschen Regel: die katalytische Hydrierung in saurer Lösung ergab hauptsächlich die cis-Form, während bei der alkalischen Reduktion (mit Natrium) überwiegend das trans-Isomere gebildet wurde. Die Reduktion mit Aluminiumisopropylat ergab entgegen der von BARTON[8] aufgestellten Regel kein Überwiegen der cis-Form. Bei den Hydrierungen mit Lithium-Aluminium-Hydrid entstand ebenfalls entgegen der BARTONschen[8] Regel mehr cis-Alkohol. Die Isomerisierungen zeigen ein etwas anderes Bild. Mit Natrium in Paraffin entstand etwa 80 %, mit Aluminiumisopropylat 75 % und im Autoklaven mit Raney-Nickel 65 % trans-Alkohol, also in jedem Fall war ein Überwiegen der thermodynamisch stabileren trans-Form festzustellen.

Die Alkohole konnten durch Drehbanddestillation rein erhalten werden. Es gelang auch die Trennung über die 3,5-Dinitrobenzoate und die sauren Phthalate. Die gaschromatographische Trennung erfolgte mit Hyprose-Säulen. Die Eigenschaften von Cycloheptanol, cis- und trans-1-Methylcycloheptanol(-2) und ihrer Derivate ließen bemerkenswerte Analogien mit den entsprechenden Cyclohexanolen zu Tage treten, weshalb man auch hier von Axial- und Äquatoriallage des Hydroxyls sprechen kann.

Die Solvolyse des cis-Tosylats in Äthanol verlief etwa doppelt so rasch wie die des trans-Tosylats; die des Cycloheptanol-Tosylats etwa so schnell wie die der trans-Form. Die Aktivierungsenergien sind bei beiden Isomeren und beim Cycloheptanol etwa gleich groß. Abgesehen von der viel

---

7) H. MEERWEIN, In-situ-Methode, Dtsch. Reichs-Pat. 579309 v. 10. 7. 1931 der Schering-Kahlbaum A.G. Chem. Zbl. 104, II, 1758 (1933).

8) D.H.R. BARTON, J. chem. Soc. (London) 1953, 1027.

größeren Geschwindigkeit beim 7-Ring sind hinsichtlich der gebildeten Reaktionsprodukte bemerkenswerte Ähnlichkeiten mit dem 6-Ring vorhanden. Die E1-Abspaltung bei der Solvolyse führt beim cis-Tosylat fast ausschließlich, beim trans-Tosylat überwiegend (61,5 %) zum Δ_1-Methylcyclohepten. Als Hauptreaktion konnte jedoch in beiden Fällen die Substitution zum Äther angesehen werden. Sie lieferte nicht nur unter WALDENscher Umkehr entstandenen sekundären, sondern auch tertiären Äther. Es wurden keine Kohlenwasserstoffe mit exocyclischer Doppelbindung identifiziert, jedoch ist das Auftreten von Toluol auffallend.

Die E2-Abspaltung mit Alkoholat führt dagegen überwiegend zum Δ_2-Methylcyclohepten, auch hier ist das Auftreten von vermutlich sekundärem Äther unter WALDENscher Umkehr und Toluol, sowie Rückbildung des Alkohols bemerkenswert.

Für die Pyrolyse der Acetate gilt die cis-Abspaltungsregel streng. Aus cis-Acetat entsteht nur Δ_2-Methylcyclohepten, aus trans-Acetat werden Δ_1- und Δ_2-Methylcyclohepten in ungefähr gleicher Menge, im Verhältnis 45,5 zu 55,5, gebildet.

Die Vergleichssubstanzen wurden synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften ebenfalls mit den entsprechenden Derivaten der Cyclohexan- und Cyclopentanreihe verglichen, wobei auch charakteristische Ähnlichkeiten festzustellen sind.

Die Oxydationsgeschwindigkeit mit Bezopersäure verlief beim Δ_1-Methylcyclohepten etwa 12-mal so rasch wie beim Δ_2-Methylcyclohepten und Cyclohepten.

THEORETISCHER TEIL

I. Abschnitt. Darstellung von 1-Methylcycloheptanon(-2)

Das 1-Methylcycloheptanon(-2) wurde schon von O. WALLACH[9] aus Cycloheptanon über den tertiären Alkohol, das Δ_1-Methylcyclohepten und dessen Nitrosochlorid dargestellt. Es wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, das Keton ausgehend vom Cyclohexanon zu synthetisieren.

1. Darstellung des Ketons durch Ringerweiterung nach N.J. DEMJANOW und M. TIFFENEAU

Methoden zur Darstellung von Siebenringen, besonders zur Darstellung von Cycloheptanon, sind einige beschrieben worden, so z. B. eine Ringerweiterung von Cyclohexanon mit Diazomethan.[10] Ein anderer Weg ist die Nitrilcyclisierung nach ZIEGLER, EBERLE und OHLINGER.[11] Eine dritte Möglichkeit ist die der Ringerweiterung nach DEMJANOW und TIFFENEAU.[12] Diese Methode hat gegenüber den anderen den Vorteil, sich verhältnismäßig leicht so abändern zu lassen, daß man nicht zum Cycloheptanon, sondern zum 1-Methylcycloheptanon(-2) kommt, was ja erreicht werden soll. Diese Methode beruht darauf, daß Aminomethylcycloalkane mit salpetriger Säure Ringerweiterungen geben. DAUBEN, RINGOLD, WADE und ANDERSON haben diesen Weg zur Ringerweiterung von Cyclohexanon benutzt.[13] Sie gehen hierbei von Cyclohexanon aus,

---

9) O. WALLACH Liebigs Ann. Chem. 345, 146 (1906).

10) E. MOSETTIG und A. BURGER, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3456 (1930).

11) K. ZIEGLER, H. EBERLE, H. OHLINGER, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933); 511, 1 (1934); 512, 164 (1934); 513, 43 (1934); 582, 114 und 143 (1937).

12) N.J. DEMJANOW und Mitarb., J. russ. physik. chem. Ges. 35, 26, 375 (1903); 36, 166 (1904); 39, 1077 (1907); Chem. Zbl. 1903, 828; 1904, 1214; Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4393, 4961 (1907); 41, 43 (1908). M. TIFFENEAU, P. WEILL u. B. TCHOUBAR, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 205, 54 (1937).

13) H.J. DAUBEN, H.J. RINGOLD, R.H. WADE, A.G. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2359 (1951); 76, 4564 (1954).

das mit Nitromethan kondensiert wird, das dabei entstehende Nitromethylcyclohexanol wird zum Amin hydriert, mit salpetriger Säure desaminiert und ergibt so Cycloheptanon.
Es liegt auf der Hand, daß Verwendung von Nitroäthan statt Nitromethan zum 1-Methylcycloheptanon(-2) führen muß.
Die Kondensation von Cyclohexanon mit Nitroäthan nach FRASER[14] bietet allerdings einige Schwierigkeiten. FRASER gibt an, die Reaktionspartner mit Piperidin als Kondensationsmittel zusammen eine Woche stehen zu lassen, die Ausbeute an 1-Nitroäthylcyclohexanol soll dann bis zu 30 % betragen. Es wurden auf diesem Wege aber nur minimale Ausbeuten erhalten. Verwendet man als Kondensationsmittel Diäthylamin, so läßt sich die Ausbeute bis auf 5 % steigern. Setzt man als Kondensationsmittel NaOH nach T.F. WOOD[15] zu, so ergibt sich eine Ausbeutesteigerung bis zu 20 %.

Die Hydrierung des so erhaltenen Nitroalkohols mit Raney-Nickel[16] verläuft exotherm, die dadurch auftretende Erwärmung macht den Katalysator unwirksam, so daß ein Arbeiten unter Kühlung erforderlich wird, die Temperatur darf nicht über 30° steigen. Als Lösungsmittel hat sich wasserfreies Äthanol, noch besser mit Zusatz von etwa 15 % Eisessig bewährt. Die Hydrierung ergibt gute Ausbeuten (etwa 80 %).
Hoher Druck bei der Hydrierung mit Raney-Nickel soll nach NIGHTINGALE nur Spalt- und Anlagerungsverbindungen ergeben.[17] Die Desaminierung des 1-α-Aminoäthylcyclohexanols[18] läßt sich ohne Schwie-

---

14) H. B. FRASER und G.A.R. KON, J.chem.Soc. (London) 1934, 604.
15) T.F. WOOD und R.J. CADORIN, J.Amer.Chem.Soc. 73, 5504 (1951).
16) H.J. DAUBEN, H.J. RINGOLD, R.H. WADE, A.G. ANDERSON, J. Amer.Chem.Soc. 73, 2359 (1951); 76, 4564 (1954).
17) D.V. NIGHTINGALE, J.org.chem. 15, 782 (1950).
18) B. TCHOUBAR, Chem.Zbl. 1950 I/279; Bull.Soc.Chim.France 16, 160 (1949).

rigkeiten in eisessigsaurer Lösung durchführen; auch hierbei werden gute Ausbeuten an 1-Methylcycloheptanon(-2) erhalten , bis 52 % auf den Nitroalkohol bezogen.

Darstellung des 1-Methylcycloheptanons(-2) und Untersuchungen über die Stabilität der sich bei der Desaminierung bildenden Ionen hat B. TCHOUBAR[18) 19)] veröffentlicht. Dieser Weg wurde präparativ nicht genutzt, weil er sich ausbeutemäßig als wesentlich unvorteilhafter erwies als der unten beschriebene.

2. Darstellung des Ketons durch Ringerweiterung mit Diazoäthan

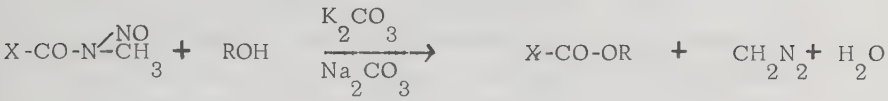
Methoden für die Ringerweiterung mit Diazoalkanen sind mehrere beschrieben worden.[20)] Vorteilhaft sind bei diesen Methoden die praktische Art des Verfahrens und die günstigen Ergebnisse. Man unterscheidet die In-situ- und die Ex-situ-Methode. Im ersten Falle läßt man die Nitrosoverbindung langsam zu dem in Methanol gelösten Ausgangsketon zutropfen und erzeugt dann das Gas mit Hilfe eines geeigneten, in der

---

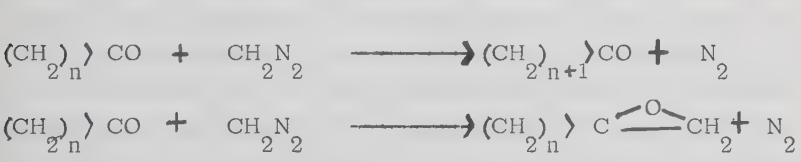
19) C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 233, 964 (1951).

20) E. MOSETTIG und A. BURGER, J. Amer. chem. Soc. 52, 3456 (1930); 53, 2295 (1931). H. MEERWEIN, In-situ-methode, Dtsch. Reichs-Pat. 579 309 vom 10.7.1931 der Schering-Kahlbaum A.G., Chem. Zbl. 104 II, 1758 (1933); Ber. dtsch. Chem. Ges. 61, 1840 (1928). R. ROBINSON und L.H. SMITH, J. chem. Soc. (London) 1937, 371. A.P. GIRAITIS und J.L. BULLOCK, J. Amer. chem. Soc. 59, 951 (1937). D.W. ADAMSON und J. KENNER, J. chem. Soc. (London) 1937, 1551; 1939, 181. E.P. KOHLER, M. TISHLER, H. POTTER und H.T. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. 61, 1057 (1939). M. MOUSSERON, R. JACQUIER und H. CHRISTOL, Bull. Soc. Chim. France 1957, 346. R. JACQUIER und H. CHRISTOL, Bull. Soc. Chim. France 1957, 600. Vgl. auch Übersichten:
C.D. GUTSCHE, Org. Reactions 8, 364 (1954).
R. HUISGEN, Z. angew. Chemie 67, 439 (1955).

Lösung suspendierten Carbonats, nach folgendem Schema:



Im zweiten Falle wird aus der Nitrosoverbindung zunächst das Gas mit Hilfe von Kalilauge erzeugt und dieses dann in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung läßt man zu der Lösung zutropfen, in welcher sich das Ausgangsketon befindet. Man erhält in jedem Falle ein homologes Keton, eventuell neben Epoxyd nach folgendem Schema:



Eine Deutung des Mechanismus der mit LEWIS-Säuren katalysierten Homologisierung der Cyclanone gibt E. MÜLLER[21] in einer kürzlich erschienenen Abhandlung, in der die Verhinderung der Epoxydbildung folgendermaßen erklärt wird:
Durch die Besetzung des Sauerstoffs der CO-Gruppe mit der LEWIS-Säure wird einerseits die hier unerwünschte Epoxydbildung verhindert, andererseits die Reaktivität des Ketons durch Ausbildung eines Carbenium-Kohlenstoffs so erhöht, daß praktisch keine Einwirkung der Diazo-Komponente auf nicht im Komplex gebundenes Keton, die ebenfalls unter Epoxydbildung verlaufen müßte, zustande kommt. Der weitere Verlauf der Reaktion entspricht der DEMJANOWschen Ringerweiterung.

---

21) E. MÜLLER und M. BAUER, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962).

II. Abschnitt. Darstellung von 1-Methylcycloheptanol(-2)

1. Allgemeines zu den Reduktionen von 1-Methylcycloheptanon(-2)

Der sterische Verlauf der Hydrierungen bringt eine Bestätigung der SKITA-schen Regel:[22]

Bei Reduktionen in saurer Lösung ist bevorzugt die Bildung der cis-Form, bei alkalischen Reduktionen die überwiegende Entstehung der trans-Isomeren zu erwarten.

Im Falle des 1-Methylcycloheptanons entstehen mit Platinmohr in Eisessig unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure 83 % cis-Alkohol. Die Reduktion mit Natrium und Äthanol liefert ein Isomerengemisch, das 77% trans-Alkohol enthält. Die Reduktion mit Na und Alkohol, sowie die Hydrierung mit Platinmohr verlaufen bei den analogen 5-, 6- und 7-Ring-Alkoholen überall im gleichen Sinne, doch beim 7-Ring deutlich weniger konfigurativ gelenkt als beim 6-Ring. Die SKITAsche Regel stellt keine absolute Voraussage dar.[23] Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wird dabei nicht unerheblich von den Versuchsbedingungen beeinflußt:

"Besteht die Möglichkeit, einen ungesättigten cyclischen Stoff durch Wasserstoffanlagerung in raumisomere Verbindungen umzuwandeln, so entsteht im Allgemeinen von der energiereicheren Modifikation um so mehr, je größer die Hydrierungsgeschwindigkeit ist."

Rasch verlaufende Hydrierungen liefern mehr cis-, langsame mehr trans-Form.

---

22) A. SKITA, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1792 (1920); 55, 144 (1922).
W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 616, 46 (1958).

23) G. VAVON, Bull. Soc. chem. France (4) 39, 671 (1926).
G. VAVON und A. CALLIER, ebenda (4) 41, 681 (1927).
G. VAVON und P. ANZIANI, ebenda (4) 41, 1643 (1927).
G. VAVON und V. M. MITCHOVITCH, ebenda (4), 45, 968 (1929).
A. SKITA und W. FAUST, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2878 (1931).

D.H.R. BARTON[24] hat für die Cyclohexanreihe, die konfigurativen Beziehungen beiseite lassend, neue Regeln für die Reduktion von Ketonen aufgestellt, die auf die Konstellation der entstehenden sekundären Alkohole Bezug nehmen. Die Konstellationen der Alkohole ergeben sich aus den allgemeinen Beziehungen zwischen Konfiguration und Konstellation durch folgende auswählende Regel:[25]

Von den zwei Substituenten Alkyl und Hydroxyl sucht, wenn die Wahl zwischen Äquatorial- und Axiallage bleibt, das Alkyl bevorzugt die e-Lage auf, und zwar um so ausschließlicher, je größer seine Raumerfüllung ist; das Hydroxyl wird entsprechend in die a-Lage oder e-Lage verwiesen.

Im Falle des 1-Methylcycloheptanons(-2), das als sterisch wenig behindertes Keton anzusehen ist, soll das Zutreffen einiger der BARTONschen Regeln überprüft werden:

1. Bei der katalytischen Hydrierung des Ketons in saurer Lösung soll viel axialer Alkohol entstehen. Die Bildung von 83 % cis-1-Methylcycloheptanol(-2) bei der Reduktion mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure bestätigt die Regel.
2. Die Reduktion mit Aluminiumisopropylat nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY soll überwiegend axialen Alkohol ergeben. Die Bildung von 73 % trans-Alkohol widerspricht der Regel. Die Forderung, daß sich hier mehr axialer Alkohol bilden soll als bei allen übrigen Methoden wurde, wie auch in anderen Fällen, nicht erfüllt.[26]
   Eine bei der langen Reduktionszeit (30 Std.) möglicherweise gleichzeitig stattfindende Isomerisierung zugunsten des äquatorialen Isomeren ist nicht ausgeschlossen.

---

24) D.H.R. BARTON, J.chem.Soc. (London) 1953, 1027.

25) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 616, 46 (1958).

26) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 616, 46 (1958).

3. Das Versuchergebnis der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid stimmt mit der Regel nicht überein, nach der sterisch nicht behinderte Ketone überwiegend den äquatorialen Alkohol geben sollen: Bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ MERCK werden nur 36 % trans-1-Methylcycloheptanol(-2) gebildet.
4. Die Reduktion mit Natrium und Äthanol liefert das geforderte, bevorzugt gebildete äquatoriale Isomere zu 70 %.

Die beiden Reduktionsmethoden mit Aluminiumisopropylat und mit Lithiumaluminiumhydrid lenken beim 7- und 6-Ring gegensätzlich, freilich nicht sehr ausgesprochen. Auch bei der Reduktion des 1-Methylcyclopentanons(-2) kann bei diesen beiden Methoden nicht von einer besonderen Stereospezifität gesprochen werden; auffallend ist hier die verhältnismäßig geringe Stereospezifität der Platinhydrierung in saurer Lösung im Vergleich mit dem 6- und 7-Ring.

Übersicht über die Reduktionen von 1-Methylcyclanonen(-2)

Ring	% an trans-Isomeren			
	Pt-mohr in Eisessig/HCl	Aluminium-isopropylat	$LiAlH_4$	Na und Alkohol
7 [27]	17	73	36	77
6 [28]	7	32	69	88
5	33	42	75	90

27) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 616, 46 (1958). W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958). Vgl. a. A. HUBELE, Diss., Universität Tübingen 1959.

28) W. HÜCKEL und E. MÖGLE, Liebigs Ann. Chem. 649, 13 (1961). Vgl. a. E. MÖGLE, Diss., Universität Tübingen 1962.

2. Zum sterischen Verlauf der Reduktionen[29]

a) Katalytische Hydrierung

Für die bei 1,2-Derivaten bevorzugt zur cis-Konfiguration führende Hydrierung mit Pt-Katalysatoren hat bereits G. VAVON[30] eine einleuchtende Erklärung gegeben. Nach ihr soll der durch den Katalysator aktivierte Wasserstoff entweder als aktiviertes Molekül oder als Atompaar aus dessen Oberfläche heraustreten und sich von der Seite des Moleküls annähern, die nicht durch das Alkyl abgeschirmt ist. Dies führt zwangsläufig zur Bildung der cis-Konfiguration. Für den Unterschied in der Stärke der dirigierenden Wirkung des Alkyls läßt sich eine plausible Erklärung geben:[29] In einem o-substituierten Cyclohexanon liegt es überwiegend äquatorial und schirmt wegen der räumlichen Nähe zum Carbonyl dieses von der einen Seite stärker ab als in o-substituierten Cyclopentanonen, wo es abgespreizt steht oder in o-substituierten Cycloheptanonen, wo die Äquatoriallage nicht so ausgeprägt ist. Die nebenher gehende Bildung der trans-Konfiguration ist auf zwei Wegen möglich. Erstens verwehrt das Alkyl dem Wasserstoff das Herankommen von der Seite des Rings, auf der es sich befindet, nicht vollkommen; auf eine unterschiedliche Stärke dieser Abschirmung ist oben die verschieden starke Lenkung durch nachbarständiges Alkyl im 5-, 6- und 7-Ring zurückgeführt worden. Dann besteht aber noch eine zweite Möglichkeit darin, daß die Desorption des hydrierten Ketons nicht rasch genug erfolgt, um allen gebildeten cis-Alkohol der Wirkung der Katalysatoroberfläche zu entziehen; dann kann es an dieser zu einer für den trans-Alkohol günstigen Gleichgewichtseinstellung kommen. Ist das cis-Isomere einmal

---

29) W. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. 616, 46 (1958).

30) G. VAVON in V. GRIGNARD, Traité de chimie organique, Bd. II, S. 874, Masson u. Cie., Paris 1936.

desorbiert, so lagert es sich nicht mehr, oder jedenfalls nur außerordentlich langsam in das trans-Isomere um, weil es nur mehr selten in eine zur Dehydrierung geeignete Lage am Katalysator kommt. Inwieweit durch eine solche Isomerisierung am Katalysator[31] in dem gegebenen Fall das Mengenverhältnis der Stereoisomeren beeinflußt ist, läßt sich nicht ohne besondere Untersuchungen entscheiden. Der günstige Einfluß des Zusatzes von Chlorwasserstoff auf die Bildung des cis-Isomeren dürfte auf eine Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit zurückzuführen sein.

J.H. BREWSTER[32] sieht in den im sauren oder neutralen Medium ablaufenden Hydrierungen Unterschiede, die letzten Endes auf der unterschiedlichen Art der Adsorption des Ketons an der Katalysatoroberfläche beruhen sollen, wobei diese Adsorptionsunterschiede durch die verschiedenen Protonenkonzentrationen in den beiden Medien hervorgerufen werden. Ein Einfluß der Größe des Alkyls in Nachbarstellung auf den sterischen Verlauf läßt sich hierdurch aber nicht erklären, und es sollte in neutralem Medium stets die Bildung von äquatorialem Alkohol bevorzugt sein.

Die experimentellen Ergebnisse stehen dazu im Widerspruch. So gibt das 1-Cyclohexyl-Cyclohexanon(-2) in neutraler Lösung mit Platindioxyd immerhin noch 70 % cis-Isomeres, das 1-Methyl-Cyclohexanon(-2) sogar 80 % cis-1-Methylcyclohexanol(-2).[33] Auch das 1-Methylcyclopentanon (-2) lieferte bei der Reduktion mit Raney-Nickel im Autoklaven 72 % der cis-Form, also sogar 5 % mehr cis-Alkohol als in saurer Lösung.[34]

---

31) W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 8.Aufl., Bd.1, S.535, Bd.2, S.780, Akad.Verlagsges.Leipzig 1956.

32) J.H. BREWSTER, J.Amer.chem.Soc. 76, 6361 (1954).

33) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 616, 46 (1958).

34) Vgl. Diss. E. MÖGLE, Universität Tübingen 1962.

b) Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY mit Aluminiumpropylat

Die Reduktion wurde mit destilliertem quecksilberfreiem Al-isopropylat innerhalb von 30 Stunden zu Ende geführt und ergab einen Gehalt von 73 % trans-Alkohol.

Die sterische Lenkung ließe sich durch die von JÁCKMAN, MACBETH und MILLS[35] aufgestellte Hypothese erklären, die für den Reduktionsverlauf einen cyclischen Zwischenzustand annehmen. Dabei werden den sterischen Einflüssen ähnliche Faktoren wie bei der katalytischen Hydrierung in saurer Lösung zugesprochen, d.h., der Wasserstoff wird auf der weniger behinderten Seite angelagert, und es entsteht der instabilere Alkohol, doch sind hier außerdem Unterschiede in der Komplexbildung möglich,[36] die für 1,2- und 1,3-substituierte Cyclohexanole wiederum nicht gleich sind. Denn bei 1,3-Derivaten scheint im Gegensatz zur BARTONschen Regel der äquatoriale Alkohol stets zu überwiegen.

Nach JACKMAN, MACBETH und MILLS[35] ist auch der Anteil der cis-Form umso geringer, je schwächer die sterische Hinderung durch die Alkylgruppe ist.

Bei der Reduktion des 1-Isopropylcyclopentanons(-2)[37] wurden demgemäß 73 % cis-Alkohol und beim 1-Cyclopentyl-Cyclopentanon(-2)[37] 72 % cis-Form gegenüber nur 55-58 % beim 1-Methylcyclopentanon(-2)[37] gefunden. Beim o-substituierten 6-Ring liegen die Verhältnisse ähnlich. Das 1-Isopropylcyclohexanon(-2)[37] ergibt 86 %, das 1-Cyclohexyl-Cyclohexanon(-2) 89 %[37] cis-Alkohol, gegenüber von nur 68 % beim 1-Methylcyclohexanon(-2).[37] Das 1-Methylcycloheptanon(-2) dagegen liefert nur noch 27 % cis-Alkohol. Die sterische Hinderung scheint

35) L.M. JACKMAN, A.K. MACBETH und J.A. MILLS, J.chem.Soc. (London) 1949, 2643.

36) Vgl. D. RÜCKER, Diss. Universität Tübingen 1963.

37) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 616, 46 (1958), bes. S. 61, dort weitere Literaturhinweise.

beim 7-Ring durch die größere Beweglichkeit und die nicht exakte Aquatoriallage des Alkyls sehr schwach zu sein. Die sterische Hinderung macht sich auch bei der Reaktionsdauer bemerkbar:
Beim 1-Methylcyclopentanon(-2) und 1-Methylcyclohexanon(-2) ist die Reduktion nach kurzer Zeit beendet, während sie bei den anderen oben erwähnten Ketonen wesentlich mehr Zeit in Anspruch nimmt. Beim 1-Methylcycloheptanon(-2) tritt aber wahrscheinlich bei der langen Laufzeit der Reduktion unter Anwesenheit von Aluminiumisopropylat wie beim Isopropylcyclopentanol[38] und Methylcyclopentanol[39] eine sekundäre Umlagerung der primär entstandenen cis-Form in die trans-Form ein. Bei kürzerer Reduktionszeit dürfte das Isomerengemisch cis-reicher sein, obwohl nach W. HÜCKEL[40] eine Umlagerung nur in geringem Umfange stattfindet. Auch die Beobachtung, daß bei der Isomerisierung mit Aluminiumisopropylat nach 74 Stunden noch keine wesentliche Umlagerung eines cis-reichen Gemisches stattgefunden hatte, würde für die letztere Annahme sprechen.

c) Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

Nach D.H.R. BARTON[41] führt die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei sterisch wenig gehinderten Ketonen überwiegend zum thermodynamisch stabileren trans-Isomeren, was für die vorliegenden Experimente mit nur 36 % trans-Alkohol nicht zutrifft.
Das Lithiumaluminiumhydrid gilt nur mit Vorbehalt als stereospezifisches Reagenz.[42] Die Vorgänge, die bei der Reduktion stattfinden, sind verwickelter Art, so ist z.B. bei einem $AlBr_3$-Überschuß eine

38) W. HÜCKEL und G. NÄHER, Chem.Ber. 91, 792 (1958).
39) W. HÜCKEL und E. MÖGLE, Liebigs Ann.Chem. 649, 13 (1961).
40) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 616, 46 (1958).
41) D.H.R. BARTON, J.chem.Soc. (London) 1953, 1027.
42) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 616, 46 (1958).

Zunahme der cis-Form festzustellen; auch Temperatureinflüsse machen sich bemerkbar. In den Fällen, in denen das Lithiumaluminiumhydrid jedoch eine sterische Selektivität besitzt, muß im Sinne der "steric approach control"[43] der Annäherungsweg zum Carbonyl für das Reduktionsmittel AlH_4^- weitgehend vorgezeichnet sein. Für die Ketonreduktion mit $LiAlH_4$ ist anzunehmen, daß das AlH_4-Anion von der am wenigsten gehinderten Seite an die Carbonylgruppe herankommt, ein Hydridion auf das Kohlenstoffatom der mehr oder weniger polarisierten Carbonylgruppe überträgt und der AlH_3-Rest von dem gebildeten Alkoholatanion gebunden wird.[44]

Das AlH_4-Anion könnte im Falle des 1-Methylcycloheptanons(-2) durch die Alkylgruppe wenig behindert werden, so daß die Anlagerung von der weniger behinderten Seite erfolgt, und das Hydridion daher in der Äquatorialstellung angelagert und überwiegend der axiale Alkohol gebildet wird.

d) Reduktion mit Natrium und Alkohol

Nach W. HÜCKEL[45] ist aus der Tatsache, daß bei dieser Reaktion im allgemeinen ungefähr das Gleichgewichtsgemisch der stereoisomeren Alkoholate entsteht, anzunehmen, daß der Primärakt der Reaktion in einer stufenweisen Aufnahme von zwei Elektronen - zuerst am O, dann am C - durch das zu reduzierende Molekül besteht, und der Wasserstoff dann als Proton angelagert wird. Der Alkohol wird also durch Anlagerung eines weiteren Elektrons und dann eines Protons an das als Zwischenzustand durchlaufenen Radikal-Anion $\geq \overset{\times}{C} - O^{\ominus}$ gebildet. Hier ist, da im Radikal-Anion die drei Substituenten am C-Atom als in einer Ebene liegend anzunehmen sind, Gelegenheit zur Ausbildung der thermodynamisch stabilsten Form gegeben.

---

43) W.G. DAUBEN, G.J. FONKEN und D.S. NOYCE, J.Amer.chem. Soc. 78, 2579 (1956).

44) V.M. MIČOVIČ und M.Lj. MIHAILOVIČ, Lithiumaluminiumhydrid in organic chemistry, Serbian Acad. of Sciences Monogr. Belgrad 1955.

45) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 616, 46 (1958).

III. Abschnitt. Isomerisierungen der 1-Methylcycloheptanole(-2)

1. Einleitung

Über die Energiedifferenzen[46] zwischen äquatorialem und axialem Hydroxyl bei Cyclohexanolen ist bisher kaum etwas bekannt, noch viel weniger bei Cycloheptanolen. Nur in sehr wenigen Fällen, wie z. B. beim 1-Methylcyclohexanol(-2) wurden die Verbrennungswärmen bestimmt. Diese wurden dann zu den auf verschiedene Weise erreichten Gleichgewichtslagen in Beziehung gebracht.

Beim 1-Methylcyclohexanol(-2) ist die Verbrennungswärme des cis-Alkohols (axiales Hydroxyl) größer als die des trans-Isomeren (äquatoriales Hydroxyl).[47] Das Gleichgewicht liegt dementsprechend auf der Seite des trans-1-Methylcyclohexanols(-2).[48] Da ähnliche Verhältnisse auch bei anderen Sechsring-Alkoholen festgestellt worden sind, hat man geschlossen, daß die Isomeren mit axialer Lage des Hydroxyls energiereicher seien als ihre Isomeren mit äquatorialer Hydroxylgruppe.

Beim 1-Methylcycloheptanol(-2) sollte ein näherer Einblick in die Stabilitätsverhältnisse durch Gleichgewichtseinstellungen zu erhalten sein, freilich sind absolut sichere Aussagen dadurch auch nicht zu machen.[49]

Die Gleichgewichtslage ist sehr von den Reaktions-Bedingungen abhängig und kann daher zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Es wurden deshalb Umlagerungen über das Natriumalkoholat in Paraffin, mit Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol und mit Raney-Nickel im Autoklaven in Methanol vorgenommen.

---

46) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 616, 46 (1958).

47) A. SKITA und W. FAUST, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2878 (1931).

48) W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958). R. CORNUBERT, M. LAFONT-LEMOINE und K. NADJME-ABADI, C.R. hebd. Séances. Acad. Sci. 237, 469 (1953).

49) W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, 7. Aufl., S. 19 ff., Akad. Verlagsgemeinschaft Leipzig 1953.

2. Durchführung und Ergebnisse der Umlagerungen

Die Gleichgewichtslage der cis-trans-isomeren 1-Methylcycloheptanole(-2) ist wie bei den 1-Methylcyclohexanolen(-2) je nach dem Reaktionsmedium verschieden, und zwar in gleicher Weise. Die Gleichgewichtslagen wurden von beiden Seiten aus in guter Übereinstimmung erreicht.
Eine Übersicht gibt folgende Tabelle:

		% an trans-Isomerem	
Ring	katalytisch	Na-Alkoholat	Al-Isopropylat
7	65	82	75
6[50]	67[51]	92,5	83

Das mit Nickel katalytisch eingestellte Gleichgewicht weist dasselbe Verhältnis 2 : 1 auf wie bei stereoisomeren Cyclohexanolen mit äquatorialem und axialem Hydroxyl.[52] Die Umlagerungen wurden im Autoklaven unter geringem Wasserstoffüberdruck bei 180° vorgenommen. Bei den Umlagerungen mit Natrium in Paraffin ist die Natriummenge von entscheidender Bedeutung für die Gleichgewichtslage.[53] Es wurde deshalb mit einem großen Überschuß von Natrium gearbeitet, um eindeutige Ergebnisse zu erzielen. Die zur Umlagerung nötigen geringen Mengen von

---

50) G. CHIURDOGLU und W. MASSCHELEIN, Bull. Soc. chim. belges 70, 767 (1961), bes. S. 782 ff. W. HÜCKEL u. D. RÜCKER, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

51) Vgl. A. HUBELE, Diss. Universität Tübingen 1959.
Bei der katalytischen Hydrierung von o-Kresol mit Nickel wurden 33 - 40 % cis-Alkohol erhalten.

52) W. MASSCHELEIN, Etudes conformatielles de quelq. Alcoylcyclohexanols, Uni. Brüssel (1960-1961).

53) D. RÜCKER, Diss. Universität Tübingen 1963.
W. MASSCHELEIN, pers. Mitteilungen an W. HÜCKEL.

1-Methylcycloheptanon(-2) entstanden im Reaktionsgemisch während der Umlagerung trotz der Stickstoffatmosphäre, teilweise waren sie auch schon in den Ausgangsgemischen enthalten. Die Isomerisierung wurde bei 200° vorgenommen und verlief wesentlich rascher als bei den beiden anderen Umlagerungen. Bei der Aluminiumpropylatumlagerung mußte wegen der Flüchtigkeit des Acetons durch dessen regelmäßige Zugabe für einen stets ausreichenden Ketongehalt gesorgt werden. Der Isopropylalkohol wurde bei der Umlagerung in schwachem Sieden gehalten.
Bei den Umlagerungen über die Alkoholate war nach etwa 74 Stunden, bei der mit Aluminiumisoproylat nach etwa 292 Stunden und bei den mit Raney-Nickel im Autoklaven nach etwa 345 Stunden das Gleichgewicht erreicht.
Bei sämtlichen Umlagerungen wurde Keton im Reaktionsprodukt gefunden, auch bei den Isomerisierungen mit Raney-Nickel, trotz der Wasserstoffatmosphäre, was als Beweis für die Dehydrierung angesehen werden kann. Die Verunreinigungen im Reaktionsprodukt wurden nicht untersucht.
Der große Unterschied in den Gleichgewichtslagen tritt nicht nur bei den 1-Methylcycloheptanolen (-2) auf, sondern scheint die Regel zu sein, und ist demnach auf die Verschiedenheit im Reaktionsverlauf zurückzuführen, wie aus den verschiedenen Reaktionsprodukten (freier Alkohol, Alkoholat und Aluminium-Komplex) zu schließen ist.[54]

54) D. RÜCKER, Diss. Universität Tübingen 1963.

IV. Abschnitt. Darstellung der reinen cis- und trans-1-Methylcycloheptanole(-2)

Das 1-Methylcycloheptanol(-2) wurde schon von M. GODCHOT und G. CAUQUIL[55] beschrieben, und zwar als cis- und trans-Verbindung. Ein experimenteller Teil fehlt bei dieser Veröffentlichung. Die Autoren geben an, daß bei der Reduktion des 1-Methylcycloheptanons(-2) mit Natrium in absolutem Äthanol fast nur trans- bei der katalytischen Hydrierung mit Platin (nach VOORHES und ADAMS) in Eisessig nur cis-Alkohol entstanden sei. Die Alkohole wurden über ihre sauren Phthalate gereinigt. Die physikalischen Konstanten sind in etwa vergleichbar.
Die Angaben, die von A.C. COPE[56] über die Bildung und Gleichgewichtseinstellung der cis-trans-isomeren Alkohole kürzlich veröffentlicht wurden, sind, da mit sehr kleinen Mengen gearbeitet wurde, keine physikalischen Konstanten und keine Verbrennungsanalyse durchgeführt wurde, nicht zu vergleichen.
Die IR-Spektren wurden bisher nicht veröffentlicht.
In dieser Arbeit wurde zur Gewinnung der reinen isomeren Alkohole wie folgt vorgegangen:
Das Keton wurde durch Hydrierung in cis- bzw. trans-reiche Gemische der isomeren Alkohole überführt. Die Alkohole wurden durch Destillation über eine Drehbandkolonne weiter angereichert und dann durch Umkristallisation eines geeigneten Esters, Verseifung desselben und Destillation oder durch sorgfältige Fraktionierung über eine Drehbandkolonne rein erhalten.
Durch Reduktion des Ketons mit Platinmohr-Eisessig-Salzsäure wurden die an cis-Alkohol reichsten Gemische erhalten.

---

55) M. GODCHOT und G. CAUQUIL, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 190, 642 (1930).

56) A.C. COPE, S. MOON, C.H. PARK, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4843 (1962).

Die Reindarstellung des cis-1-Methylcycloheptanols(-2) erfolgte durch langsame Destillation eines cis-reichen Gemisches über eine Drehbandkolonne.

Das trans-Isomere fällt bei der Reduktion mit Natrium und Äthanol zu etwa 77 % an. Es wurde ebenfalls durch Destillation über eine Drehbandkolonne gereinigt.

Die Reindarstellung der beiden isomeren Alkohole über die 3,5-Dinitrobenzoate und die sauren Phthalate gelang ebenfalls. Bei der Verseifung der ersteren entstand etwas Keton, so daß die Alkohole erneut der Drehbanddestillation unterworfen werden mußten.

Zur Analyse der bei den Reduktionen entstandenen Alkoholgemische wurden folgende Gaschromatographen und Bedingungen verwandt:

Fa. BECKMAN GC 2: 4 m Hyprose / 100°/ 40 Ψ/ = 2,8 at /
E = 1 / Trägergas H_2 Ret. Zeit cis: 51 - 54
trans: 58 - 60 Min.

Fa. PERKIN-ELMER Typ 116: 8 m Hyprose / 160°/ 2,5 at /
E = 2 / Trägergas He/ Ret. Zeit cis: 34 - 35
trans: 37 - 38 Min.

V. Abschnitt. Derivate, physikalische Eigenschaften und IR-Spektren der reinen Alkohole und des Cycloheptanols

1. Derivate

Für die wichtigsten Derivate der stereoisomeren Alkohole wurden folgende Schmelzpunkte gefunden:

	Saures Phthalat	3,5-Dinitrobenzoat	Phenylurethan	p-Toluolsulfonat
cis:	92,5°	93°	51,5°	23-24° x)
trans:	105°	106,5°	69,5°	28-29°

Von GODCHOT[57] werden folgende Schmelzpunkte angegeben:

	Saures Phthalat	Phenylurethan
cis:	86°	40-41°
trans:	98°	59-60°

Zur Darstellung der p-Toluolsulfonate aus p-Toluolsulfochlorid und den Alkoholen in Gegenwart von Pyridin diente ein geringer Alkoholüberschuß. Die in fast quantitativer Ausbeute erhaltenen Rohprodukte wurden aus niedersiedendem Petroläther mehrmals umkristallisiert.
Beim Cycloheptanol-Tosylat konnte kein Schmelzpunkt angegeben werden, da das Toluolsulfonat nur in der Kältezelle (bei - 40°) erstarrte und beim Arbeiten im Kälteraum (- 10°) nach kurzer Zeit flüssig wurde. Es wurde deshalb ohne besondere Reinigung verwendet. Da bei den Tosylaten, besonders beim cis-Isomeren, beim längeren Aufbewahren die Gefahr der Zersetzung bestand, wurden sie nach dem Umkristallisieren aus Petroläther gut verschlossen in der Kältezelle (bei - 40°) in Petroläther aufbewahrt, wo sie dann langsam auskristallisierten und bei Bedarf vom Lösungsmittel abgesaugt und getrocknet wurden.

---

x) mit laborüblichen Thermometern gemessen.

57) M. GODCHOT und G. CAUQUIL, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 190, 642 (1930).

2. IR-Spektrum und Konstellation

Beim Cyclohexanol und den alkylierten Cyclohexanolen geben sich die Axial- und Äquatoriallage des Hydroxyls durch die unterschiedliche Lage der C-O-Dehnungsschwingung zu erkennen. Es gibt den Axialbereich zwischen 925-990 cm^{-1} und den von 1010-1070 cm^{-1} sich erstreckenden Äquatorialbereich,[58)59)60)] wie zuerst R.A. PICKERING und C.C. PRICE[61)] am Cyclohexanol festgestellt haben.

Man kann diese C-O-Banden von anderen Banden dadurch unterscheiden, daß sie durch Chlorwasserstoff beeinflußt werden, wobei sie gewöhnlich nach niedereren Wellenzahlen hin[59)] verschoben werden. Die in Schwefelkohlenstoff aufgenommenen IR-Spektren der reinen Isomeren stimmen im niederen $\mathcal{M}$-Bereich miteinander weitgehend überein, so sind die Hydroxyl- und Alkanschwingungen in ihrem strukturellen Aufbau nicht grundsätzlich verschieden.

Mit zunehmenden $\mathcal{M}$-Zahlen werden die Unterschiede größer. Die C-O-Dehnungsschwingung ließ sich vermittels der durch Chlorwasserstoff gebildeten Oxoniumstruktur verschieben.

Das Cycloheptanol besitzt im Axialgebiet zwei mäßig starke Banden bei 945 und 968 cm^{-1}. Von diesen wird die zweite durch HCl unter mäßiger Verstärkung nach 950 cm^{-1} verschoben, die erste verschwindet. Im Äquatorialbereich wird die starke Bande bei 1025 cm^{-1} durch Chlorwasserstoff in zwei etwas schwächere Banden bei 1015 und 1000 cm^{-1} aufgespalten. Bei den 1-Methylcycloheptanolen(-2) wird beim cis-Isomeren kein klares Bild erhalten, denn die mäßig starken Banden bei 933, 955 und 967 cm^{-1} im

58) W. HÜCKEL und Y. RIAD, Liebigs Ann. Chem. 637, 33 (1960).

59) W. HÜCKEL und J. KURZ, Liebigs Ann. Chem. 645, 194, (1961).

60) G. CHIURDOGLU, A. CARDON und W. MASSCHELEIN, Bull. Soc. chim. belges 68, 388 (1959).
G. CHIURDOGLU und W. MASSCHELEIN, ebenda 68, 484 (1959).

61) R.A. PICKERING und C.C. PRICE, J. Amer. chem. Soc. 80, 4931 (1958).

Axialbereich und bei 1005, 1028 und 1065 cm^{-1} im Äquatorialbereich werden durch Chlorwasserstoff nicht beeinflußt oder etwas nach längeren Wellenzahlen verschoben. Beim trans-Isomeren ist das Bild klarer, die mäßig starke Bande bei 935 cm^{-1} wird nach 930 cm^{-1} verschoben, die bei 962 cm^{-1} verschwindet und die bei 988 cm^{-1}, nur als Schulter erkennbar, geht auf 985 cm^{-1} herunter. Die Bande bei 1005 cm^{-1} im Äquatorialbereich geht auf 1000 cm^{-1} und die bei 1020 cm^{-1} auf 1015 cm^{-1} unter Verringerung der Intensität herunter.

Hiernach wird man also auch in der Cycloheptanreihe von axialem und äquatorialem Hydroxyl sprechen dürfen. Wie das Cyclohexanol, so ist auch das Cycloheptanol konstellativ uneinheitlich, dabei überwiegend äquatorial. Das cis-1-Methylcycloheptanol(-2) dürfte im wesentlichen axial sein; auch das trans-1-Methylcycloheptanol(-2) ist konstellativ nicht einheitlich, aber überwiegend äquatorial. Die Verhältnisse im einzelnen ergeben sich aus der folgenden Übersicht, welche auch die Frequenzen des freien und assoziierten Hydroxyls enthält.

	Axialbereich ohne HCl	Axialbereich mit HCl	Äquatorialbereich ohne HCl	Äquatorialbereich mit HCl	assoz. OH	freies OH
Cycloheptanol:	945	0	1025	1015 1000	3325	3600
	968	950	1063	1063		
cis-1-Methyl-cycloheptanol(-2):	933	937	1005	1005	3550	3650
	955	955	1028	1030		
	967	972	1065	1070		
trans-1-Methyl-cycloheptanol(-2):	935	930	1005	1000	3500	3650
	962	0	1020	1015		
	988	985	1060	1063		

Quantitativ lassen sich die Mengenverhältnisse von axialem und äquatorialem Hydroxyl aus den IR-Spektren nicht mit Sicherheit herleiten, ebenso wenig wie beim Cyclohexanol.[62] Legt man die Intensitäten der beiden Banden 968 und 1025 cm^{-1} zugrunde, so wird für das Cycloheptanol selbst etwa das Verhältnis 1 : 2,4, für das trans-1-Methylcycloheptanol(-2) aus den Banden 935 und 1020 cm^{-1} unter Vernachläßigung der Bande 962 cm^{-1} etwa 1 : 2,6 folgen.

Inwieweit Axial- und Äquatoriallage genau den analogen Lagen beim Cyclohexanol, wo die Wellenzahlen höher liegen, entsprechen, muß dahingestellt bleiben. Keinesfalls jedoch weichen sie davon so weit ab wie beim Fünfring, wo es keine typische Axial- und Äquatoriallage gibt, und der deshalb eigenen Gesetzen im IR-Spektrum folgt.[63] Aus der zweifellos vorhandenen Analogie der 7- und 6-Ring-Cyclanole im IR-Spektrum und der daraus über die Lage des Hydroxyls zu ziehenden Folgerungen wird man aber schließen dürfen, daß bei analoger Struktur die zwischenmolekularen Kräfte sehr ähnlich sein und infolgedessen die physikalischen Eigenschaften dieselben Gesetzmäßigkeiten aufweisen werden; dabei wird sich auch eine gleichartige, unterschiedliche Wirkung des nachbarständigen Methyls ergeben. Das geht so weit, daß sogar der Geruch sich beim cis- und trans-Isomeren in gleichartiger Weise unterscheidet. Im Vergleich mit dem 5-Ring sind die Analogien wesentlich geringer. Zum Vergleich seien hier noch die (C-O-C-)Schwingungsbanden der Methyläther aufgeführt; die Äther wurden ebenfalls mit und ohne HCl aufgenommen.

---

62) R.A. PICKERING und C.C. PRICE, J.Amer.chem.Soc. 80, 4931 (1958)
63) W. HÜCKEL und J. KURZ, Liebigs Ann.Chem. 645, 194 (1961).

	Axialbereich (1085 - 1095 cm^{-1})		Äquatorialbereich (1100 - 1110 cm^{-1})	
	ohne HCl	mit HCl	ohne HCl	mit HCl
cis-1-Methylcyclo-heptylmethyläther(-2)	1090	1095	1155	1160
trans-1-Methylcyclo-heptylmethyläther(-2)	1090	1090	1125 1153	1125 1155

Die zur Pyrolyse dargestellten Essigsäureester wurden ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht. Während aber bei den Alkoholen in Axial- und Äquatorialbanden weit voneinander entfernt auftreten, liegen die der Acetate so nahe beieinander, daß eine qualitative Konstellationsanalyse nur schwer möglich ist.

3. Physikalische Eigenschaften

Die Analogien und Unterschiede bei den cis- trans-Isomeren 1-Methylcyclanolen(-2) läßt folgende Übersicht erkennen, in die auch Cycloheptanol aufgenommen ist.

Ringgliederzahl u. Konfiguration	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D gef.	MR_D ber.	η_{20} (C.P.)	ε_{20}
5 [64] cis	76°/54	0,9313	1,4520	28,96	29,23	15,4	10,2
trans	84°/54	0,9186	1,4470	29,08		18,1	14,2
6 [65] cis	60,4°/12	0,9360	1,4653	33,74	33,85	18,0	8,85
trans	66,7°/12	0,9247	1,4616	33,92		37,13	16,75
7 cis	87°/14	0,9454	1,4755	38,21	38,47	29,19 [66]	5,16
trans	90°/14	$0,9382_6$	1,4722	38,28		59,71 [66]	11,95
Cycloheptanol	80-81°/12	$0,9565_0$	1,4758	33,68	33,85	66,51	$8,27_5$

64) W. HÜCKEL und E. MÖGLE, Liebigs Ann. Chem. 649, 13 (1961).

65) W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958).

66) M. GODCHOT und G. CAUQUIL, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 190, 642 (1930) finden (ohne Angabe der Einheit) trans: cis 0,5083 : 0,4519; das Verhältnis ist sicher falsch.

Für die cis-trans-isomeren 1-Methylcyclanole(-2) gilt die AUWERS-SKITAsche Regel,[67] auch hier mit Ausnahme der Siedepunkte, indem der trans-Alkohol höher siedet; dessen höhere Molrefraktion ist beim 6-Ring deutlich, beim 5- und 7-Ring wenig ausgesprochen. Beim 6- und 7-Ring fallen vor allem die rund doppelt so große Viskosität und Dielektrizitätskonstante für das trans-Isomere auf, auch beim 5-Ring besteht ein qualitativer Unterschied im gleichen Sinne, ist aber weniger ausgeprägt.
Das trans-1-Methylcycloheptanol(-2) riecht ähnlich wie Cyclohexanol, das cis-Isomere besitzt die dumpfe Nuance, die in Nachbar-cis-Stellung alkylierten Cyclohexanolen eigen ist.

Die physikalischen Eigenschaften der reinen Alkohole und der Vergleich mit analogen Cyclanolen erlauben unter Heranziehung der AUWERS-SKITAschen[68] Regel eine Konfigurationzuordnung. Die cis-Form hat höheren Siedepunkt, höhere Dichte und höheren Brechungsindex, aber niedrigere Molrefraktion als die trans-Form. Beim Siedepunkt machen die alicyclischen Alkohole wegen der geringeren Assoziation ihrer cis-Form eine leicht verständliche Ausnahme. Die unterschiedliche Assoziation beider stereoisomeren Alkohole zeigt sich auch bei der Viskosität und führt zu folgender Deutung: Die Hydroxylgruppe des trans-Alkohols bevorzugt die äquatoriale - die des cis-Alkohols die axiale Lage. Durch diese Konstellation ist die abschirmende Wirkung der (der Hydroxylgruppe benachbarten) Methylgruppe beim trans-Alkohol weniger stark ausgeprägt als bei der cis-Verbindung, ersterer besitzt also eine zugänglichere Hydroxylgruppe und kann leichter Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden als letzterer. Mit dieser erhöhten Assoziation und der damit verbundenen räumlichen Orientierung des Moleküls läßt sich sowohl die höhere Viskosität als auch die niederere Dichte des trans-Alkohols erklären.

---

67) A. SKITA, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1792 (1920).
K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. 420, 921 (1920).
68) A. SKITA, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1792 (1920).
K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. 420, 921 (1920).

Beim Cycloheptanol ist das Hydroxyl durch kein Alkyl abgeschirmt, deshalb kann hier die Assoziation noch stärker sein, was sich auch durch die höhere Viskosität bemerkbar macht. Dieser Auffassung widerspricht allerdings die höhere Dichte des Cycloheptanols.

VI. und VII. Abschnitt. Alkoholyse der Toluolsulfonate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols und des Cycloheptanols und die Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure mit Natriumisopropylat

Der Einfluß der Konfiguration auf den Verlauf der Solvolyse der stereoisomeren 1-Methylcycloheptanole(-2) wurde durch kinetische Messungen und durch Analyse der Solvolyseprodukte untersucht.

1. Kinetische Messungen

Der Ablauf der Reaktion wurde bei der Solvolyse der p-Toluolsulfonate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) in Äthanol und Methanol, bei dem p-Toluolsulfonat des Cycloheptanols auch in Isopropylalkohol kinetisch verfolgt. Durch potentiometrische Titration wurde der Gesamtumsatz ermittelt. Zur Berechnung der Aktivierungsenergien wurden die Meßreihen in Äthanol (beim Cycloheptanol auch in Isopropylalkohol) jeweils bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Außerdem wurde der in der Teilreaktion entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoff durch KAUFMANN-Titration quantitativ erfaßt. Dabei wurde nach Bestimmung des Gesamtumsatzes nur mit einem jeweiligen Bromüberschuß von etwa 20 % gearbeitet. Es sollte damit verhindert werden, daß nach Addition von Brom an eine Doppelbindung evtl. Bromwasserstoff abgespalten wird und erneut Bromaddition erfolgt. Diese ist nach Untersuchungen von G. NÄHER[69] umso größer, je höher der Bromüberschuß ist. Auf diese Weise konnten verhältnismäßig einheitliche Titrationsergebnisse erzielt werden.

---

69) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142-255, bes. S. 196 (1959). Vgl. a. G. NÄHER, Diss. Universität Tübingen 1958.

Ergebnisse der Meßreihen:

Alkohol	Lösungsmittel	Temp.	$k_i = x \cdot 10^{-6}$ (sec^{-1})	Akt. energ.	% KW	(rel.)
Cycloheptanol	Methanol	30°	19,0±0,6	-	10,90	
Cycloheptanol	Isopropanol	30°	2,0±0,1	21,5	88,40	86,55
Cycloheptanol	Isopropanol	40°	6,3±0,1	5	84,70	
Cycloheptanol	Äthanol	30°	6,4±0,3	20,5	15,92	17,25
Cycloheptanol	Äthanol	40°	19,1±0,5	3	18,58	
cis-1-Methyl-cycloheptanol (-2)	Äthanol	30°	14,2±0,8	20,2	34,06	37,17
	Äthanol	40°	41,6±0,6		40,29	
trans-1-Methyl-cycloheptanol (-2)	Methanol	30°	24,1±0,8	-	23,37	
	Äthanol	30°	7,8±0,2	19,6	20,34	21,31
	Äthanol	40°	22,0±0,8		22,29	

Vergleich mit analogen Cyclanolen[70] (Auswahl)

Cyclopentanol[70]	Äthanol	30°	5,0	22,7	7	
	Äthanol	40°	16,6			
cis-1-Methyl-cyclopentanol (-2)[71]	Äthanol	30°	10,8	20,4	40	
	Äthanol	40°	32,0			
trans-1-Methyl-cyclopentanol(-2)[71]	Äthanol	30°	1,06	20,9	25	
	Äthanol	40°	3,22			
Cyclohexanol[70]	Äthanol	30°	0,1	26,5	71	
	Äthanol	40°	0,36			
	Äthanol	50°	1,38			
	Äthanol	60°	4,8			

70) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959).
71) W. HÜCKEL und E. MÖGLE, Liebigs Ann. Chem. 649, 13 (1961).
Vgl. a. E. MÖGLE, Diss. Universität Tübingen 1962.

Alkohol	Lösungsmittel	Temp.	$k_i = x \cdot 10^{-6}$ (sec^{-1})	Akt. energ.	% KW (rel.)
cis-1-Methylcyclo-hexanol(-2)[72]	Äthanol	30°	2,26	24,7	82
	Äthanol	40°	8,64		
	Äthanol	50°	29,1		
	Äthanol	60°	91,7		
trans-1-Methyl-cyclohexanol(-2)[72]	Äthanol	50°	0,32	27,7	52
	Äthanol	60°	1,19		

Die Solvolyse der cis-Form verlief in Äthanol etwa doppelt so rasch wie die der trans-Form. Der Unterschied gegenüber anderen analogen Cyclanolen ist beträchtlich. Beim 5-Ring verläuft die Solvolyse der cis-Form in Äthanol bei gleichen Temperaturen etwa 10 mal, beim 6-Ring bei höheren Temperaturen sogar etwa 100 mal so rasch. Verglichen mit dem nichtsubstituierten Cycloheptyltosylat reagiert das cis-Isomere etwa doppelt so rasch, das trans-Isomere etwa gleich rasch, jedoch etwas schneller. Beim 5-Ring liegen die Verhältnisse für die cis-Form ähnlich, jedoch reagiert das trans-Isomere erheblich langsamer als das Cycloheptyltosylat (etwa 1 : 5). Auch beim 6-Ring sind hier Unterschiede vorhanden. Das cis-Isomere reagiert gegenüber dem Cyclohexyltosylat etwa 20 mal so rasch, die trans-Form ebenfalls langsamer als das unsubstituierte Cyclohexyltosylat (etwa 1 : 4).

Die raschere Solvolyse der cis-Form bei sämtlichen hier verglichenen Verbindungen ist auf die Reaktionsförderung[73] durch die cis-ständige Methylgruppe zurückzuführen. Es dürfte zu erwarten sein, daß bei benachbarten Alkylen mit stärkerer Raumerfüllung[73] der Effekt größer sein wird als bei der verhältnismäßig kleinen Methylgruppe, wie Untersuchungen an 5- und 6-Ringen gezeigt haben. Die langsamere Reaktion bei den trans-Tosylaten des 5- und 6-Ringes gegenüber den unsubstituierten Cyclanyltosylaten scheint dadurch hervorgerufen zu werden, daß der Substi-

72) W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958). Vgl. a. A. HUBELE, Diss. Universität Tübingen 1959.

73) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959).

tuent in trans-Stellung die Solvatation auf der, dem sich ablösenden Rest gegenüberliegenden Seite, hindert. Die Wirkung wird durch größere Substituenten verstärkt.[73] Beim trans-1-Methylcycloheptyltosylat (-2) scheint diese Hinderung nicht so stark zu sein, was vielleicht auf die große Beweglichkeit des 7-Ringes und auf die geringe Raumerfüllung des Methylrestes zurückzuführen sein dürfte. Die raschere Reaktion des cis-Isomeren gegenüber dem Cycloheptyltosylat und die nur doppelt so rasche Solvolyse gegenüber der trans-Form folgt zwanglos aus der obigen Deutung. Die Solvolysegeschwindigkeiten der analogen 5-, 6- und 7-Ring-Cyclanyltosylate sind allerdings schwer zu vergleichen, da die C-Atome auf der Rückseite des 5-Ringes viel besser zugänglich sind als beim 6- oder 7-Ring. Es wäre denkbar, daß die Zugänglichkeit auch beim 7-Ring größer ist als beim 6-Ring, auf jeden Fall reagieren die 1-Methylcycloheptyltosylate(-2) bedeutend schneller als die analoger Cyclanole. Die Methanolyse verlief jeweils etwa 3 mal so rasch als in Äthanol, während die Isopropanolyse beim Cycloheptyltosylat langsamer als in Äthanol verlief (1 : 3). Wie zu erwarten, wurde hier weit mehr Kohlenwasserstoff gebildet als in Methanol oder Äthanol. Diese Beobachtungen wurden bei analogen Verbindungen ebenfalls gemacht. Die Aktivierungsenergien liegen etwa gleich hoch, bei etwa 20 kcal (vgl. Tabelle S. 31).

2. Solvolyse im Großansatz

Größere Mengen an cis- und trans-Tosylat wurden in absolutem Methanol umgesetzt und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte untersucht.

Durch Zusatz von Calciumcarbonat wurde die bei der Solvolyse freiwerdende p-Toluolsulfonsäure sogleich neutralisiert und damit säurekatalysierte Nebenreaktionen wie Verschiebungen der Doppelbindungen und Anlagerungen des Lösungsmittels an die Doppelbindung verhindert.[74]

---

74) W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958).
Vgl. a. A. HUBELE, Diss. Universität Tübingen 1959.

Die Reaktion wurde nach etwa 40 Halbwertzeiten, - errechnet aus den kinetischen Messungen unter Berücksichtigung der für Methanol und Äthanol unterschiedlichen Geschwindigkeiten und der Temperaturerhöhung - abgebrochen und die Reaktionsprodukte in Petroläther aufgenommen. Durch vorsichtige Destillation über eine hohe Vigreux-Kolonne wurde die Lösung so weit als möglich eingeengt. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte nach dem präparativen Schneiden durch Vergleich der IR-Spektren der reinen Vergleichspräparate, die zuvor synthetisiert worden waren. Wo die Konzentration der Solvolyseprodukte zu gering war, wurde lediglich gaschromatographisch analysiert.

Durch gaschromatographische Vollanalyse konnten jeweils die Verhältnisse der Äther und Olefine untereinander sowie auch das Verhältnis Gesamtäther zu Gesamtolefin bestimmt werden.

Ergebnisse der Großansätze

Tosylat	% Cyclo-olefin	% Äther	% Toluol	Cyclo-Olefine % Δ_1	% Δ_2	Äther % cis	% trans	% te
cis	28,8	63,6	7,6	92,4	7,6	1,6	58,5	39,
Cycloolefin : Äther = 31,2 : 68,6								
trans	27,3	72,1	0,6	61,5	38,5	86,1	4,7	9,
Cycloolefin : Äther = 27,5 : 72,5								

Das Verhältnis Äther zu Olefin ist bei Solvolyse in Methanol - verglichen mit der in Äthanol etwa gleich (ca. $\pm$ 5 %) - doch dürfte in Methanol etwas mehr Äther gebildet werden, wie das beim cis-Isomeren auch der Fall ist, da das Methanolmolekül wegen der geringeren Raumerfüllung sich besser dem Tosylatmolekül nähern kann als das größere Äthanolmolekül.

Die E1-Abspaltung führt beim cis-Isomeren fast ausschließlich, bei der trans-Form überwiegend zum Δ_1-Methylcyclohepten. Die Ätherbildung verlief vorwiegend unter WALDENscher Umkehrung. Außer tertiärem Äther wurden keine Umlagerungsprodukte - auch kein Kohlenwasserstoff mit exocyclischer Verbindung - festgestellt. Außerdem wurde in den Reaktionsgemischen Toluol gefunden.

3. Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropylalkohol unter Zusatz von Natriumisopropylat

Beim Übergang von Methanol zu Äthanol als Lösungsmittel wird normalerweise der Cycloolefinanteil in der Alkoholysereaktion erhöht. Da hier möglichst viel ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten werden sollte, diente als Lösungsmittel das voluminöse Isopropanol[75] und zur weiteren Unterstützung der Abspaltung ein starker Isopropylatüberschuß. Beide Molekülarten sollten auf Grund sterischer Hinderung die Solvatation des intermediär gebildeten Carbenium-Kations vermindern und damit die Konkurrenzreaktionen der Abspaltung, die Äther- und Alkoholbildung, weitgehend zurückdrängen. In diesem Zusammenhange war die Zusammensetzung der gebildeten Δ_1- und Δ_2-Methylcycloheptengemische von besonderem Interesse.

Ergebnisse der Isopropylatspaltung

Tosylat	% Cycloolefin	% Äther	% Toluol	% Alkohol	Cycloolefin % Δ_1	Cycloolefin % Δ_2	Äther %cis	Äther %trans
cis	59,5	10,7	2,0	27,8	37,1	62,9	29,9	70,1
Cycloolefin : Äther = $84,7_5$: $15,2_4$								
trans	72,6	17,0	1,0	9,3	8,7	91,2	77,0	22,9
Cycloolefin : Äther = $81,0_2$: $18,9_7$								

4. Zum Verlauf der Solvolysereaktion

Eine Deutung der bei der Tosylatsolvolyse auftretenden Substitutions- und Abspaltungsreaktionen wurde von W. HÜCKEL[76] gegeben. Die Ergebnisse

75) W. HÜCKEL und K. TOMOPULOS, Liebigs Ann. Chem. 610, 78 (1957).

76) W. HÜCKEL und K. TOMOPULOS, Liebigs Ann. Chem. 610, 78 (1957). W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959). Vgl. a. A. HUBELE, Diss. Universität Tübingen 1959.

bei den 2-Methylcycloheptyltosylaten kann man ganz entsprechend erklären.
Die Polarität der Kohlenstoff-Tosylrest-Bindung wird durch die solvatisierende Wirkung des Lösungsmittels verstärkt. Dadurch wird sie die instabilste Bindung im Molekül.

Nach W. HÜCKEL[76] ist für das Zustandekommen der Solvolyse ein Angriff des Lösungsmittels sowohl auf der Vorderseite - an der Tosylgruppe - als auch an der dieser entgegengesetzten Rückseite des Moleküls erforderlich. Es werden also zur Einleitung der Reaktion und Überführung in den Prädissoziationszustand zwei Lösungsmittelmoleküle benötigt. Es handelt sich also um einen polymolekularen, mindestens trimolekularen Vorgang. Schließlich muß dem Lösungsmittel bei der Solvolyse ein über die reine Solvatation hinausgehender Einfluß zukommen.
Im Verlauf der Solvolyse zieht nun der Tosylrest das Bindungselektronenpaar immer mehr zu sich herüber, wodurch am Kohlenstoffatom eine räumlich gerichtete positive Ladung entsteht. Der Kohlenstoff verarmt an Elektronen. Dieser räumlich gerichtete Elektronenmangel wird entweder innermolekular durch Überlappung mit einer benachbarten C-H-Bindung (σ - orbital) oder durch intermolekulare Wechselwirkung mit einem freien Elektronenpaar des Lösungsmittels delokalisiert.[77] Die Lebensdauer des Carbeniumions und damit der Übergang von der tetraedrischen in die ebene Struktur und die für die Heterolyse benötigte Energie und somit die Geschwindigkeit der Reaktion und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist von dem Ausmaß dieser Wechselwirkungen abhängig. Über einen solchen Zwischenzustand, in dem die drei an der Reaktion nicht unmittelbar beteiligten Valenzen des "pentacovalenten" Carbeniumions[78] in einer Ebene liegen, geht die weiterlaufende Substitutionsreaktion, die sich in zwei Richtungen vollziehen kann. Entweder rückt das Lösungsmittelmolekül unter Abspaltung eines Protons bei Loslösung des Tosylrestes in die Oktettlücke. Wie bei einer S_N2-Substitutionsreaktion findet dabei WALDENsche Umkehr statt. Oder der sich

---

77) W. DOERING und H.H. ZEISS, J.Amer.chem.Soc. 75, 4753 (1953).
78) W. HÜCKEL und K. TOMOPULOS, Liebigs Ann.Chem. 610, 78 (1957).

ablösende Tosylrest wird durch ein Lösungsmittelmolekül ersetzt, so daß ein symmetrisches, von zwei Seiten solvatisiertes Carbeniumion entsteht, an dessen Kohlenstoffatom, falls es vorher asymmetrisch war, infolgedessen Racemisierung eingetreten ist.

Die Stabilisierung kann aber auch dadurch erreicht werden, daß das benötigte Elektron unter Abspaltung eines solvatisierten Protons vom tertiären C-Atom (C_1) oder von dem anderen benachbarten C-Atom (C_3) geliefert wird. Es entsteht ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Unter bestimmten Umständen kann aber das C-Atom, an dem sich zunächst die positive Ladung befindet, auch den Wasserstoff am benachbarten C-Atom mit seinem Bindungselektronenpaar zu sich herüberziehen, so daß unter Wasserstoffwanderung am benachbarten C-Atom ein neues energieärmeres tertiäres Carbeniumion an C_1 entsteht, welches dann dadurch stabilisiert wird, daß tertiärer Äther oder Kohlenwasserstoff gebildet wird.

Da das Lösungsmittel bei der Solvolysereaktion eine wesentliche Rolle spielt, lassen sich die Vorgänge bei der Alkoholyse nicht streng den Reaktionstypen S_N1, S_N2 und E1 zuordnen.[78] Die Kinetik der Reaktion läßt sich jedoch infolge des großen Lösungsmittelüberschusses mit Hilfe einer monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten erfassen. Bei dem Vorgang hat man es demnach mit einer "pseudomonomolekularen" Reaktion zu tun.

Die aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bestimmbare Aktivierungsenergie der Solvolyse ist dabei hauptsächlich dem Vorgang der Ausbildung des Prädissoziationszustandes zuzuschreiben. Hieraus ist ersichtlich, daß sich die Aktivierungsenergie nicht ohne weiteres in eine einfache Beziehung zu den Vorstellungen über die Kinetik setzen läßt, zumal man es bei der Solvolyse mit einer Reaktion zu tun hat, bei der die Lösungsmittelmoleküle eine wesentliche Rolle spielen.[79]

---

79) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959).

Der Grund für die Verschiedenheit der aus den beiden stereoisomeren 1-Methylcycloheptyltosylaten(-2) gebildeten Solvolyseprodukte liegt in der unterschiedlichen Stellung, die der Tosylrest am Ring einnimmt.

Beim c i s - T o s y l a t ist ein Angriff des Lösungsmittels auf der Rückseite ziemlich ungehindert und ohne Änderung der Konstellation möglich. Die Substitution verläuft demzufolge fast nur unter WALDENscher Umkehr (58, 5 % trans - neben nur 1, 6 % cis-Äther im Äthergemisch).

Darauf, daß die gute Angriffmöglichkeit des Lösungsmittels an der Rückseite des Moleküls, neben der leichteren Ionisierbarkeit des in cis-Stellung zur Methylgruppe befindlichen Tosylatrestes, auch die größere Reaktionsgeschwindigkeit des cis-Tosylats gegenüber dem trans-Tosylat verständlich macht, wurde schon hingewiesen.

Die Kohlenwasserstoffbildung verläuft hauptsächlich unter trans-Abspaltung zum tertiären C-Atom hin und ergibt demgemäß vorwiegend Δ_1-Methylcyclohepten (92, 4 % im Cycloolefingemisch), während nebenbei 7, 6 % Δ_2-Methylcyclohepten gebildet werden.

Die Methylgruppe bewirkt,neben der Bildung von Δ_1-Olefin, Hydridwanderung zum C_2 hin. Die dabei am C_1 auftretende positive Ladung wird durch Anlagerung eines Methanolmoleküls und Abspaltung des Hydroxylwasserstoffs unter Bildung des tertiären Methyläthers ausgeglichen (39, 9 % in Äthergemisch). Damit sind 51 % der Gesamtreaktion auf die durch die Wirkung der Methylgruppe geförderte Wechselwirkung des Carbeniumions mit der CH-Bindung am tertiären C-Atom zurückzuführen. Dies erklärt auch, daß weniger sekundärer Äther als beim Cycloheptyltosylat entsteht.

Bei der Solvolyse in wasserfreiem Isopropylalkohol wird unter Zusatz von Natriumisopropylat durch die erhöhte Basenkonzentration, aber auch durch das voluminöse Isopropylatanion, welches als Protonenacceptor wirkt, eine Lockerung der C-H-Bindung an C_3 gefördert und dadurch der Einfluß der Methylgruppe auf die C-H-Bindung an C_1 zurückgedrängt. Die vorwiegend nach dem E2-Typ verlaufende Abspaltung führt zur Bildung von bedeutend mehr Cycloolefin (59, 5 % der Gesamtreaktion), wobei das Δ_2-Methylcyclohepten (62, 9 %) überwiegt. Bemerkenswert ist, daß neben

10,7 % Äther 27,8 % Alkohol zurückgebildet werden. Die Ätherbildung müßte nach einer S_N2-Reaktion vorwiegend unter WALDENscher Umkehr verlaufen, wie aus den verschiedenen Retentionszeiten auch zu ersehen ist. Die exakten Beweise der Ätherbildung konnten noch nicht erbracht werden.

Die Bildung von Toluol bei beiden Reaktionen könnte eine Folge der Spaltung der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung am Tosylrest sein. Jedenfalls bedarf das Auftreten von Toluol weiterer Klärung.

Beim t r a n s - T o s y l a t zeigen die Ergebnisse, daß die Moleküle aus der diaxialen Lage heraus reagieren können. Das Molekül wird entweder nach dem Umklappen der Konstellation in die andere Sesselform oder während des Umklappens aus einer der Zwischenformen heraus reagieren. Deshalb kann aus der Kinetik nicht auf die Konstellationsverteilung im Grundzustand zurückgeschlossen werden.

Bei der Äquatoriallage des Tosylrestes kann das Lösungsmittel infolge sterischer Hinderung auf der Rückseite die Solvatation anfangs nicht so stark unterstützen wie bei der Axiallage (cis-Tosylat) des Tosylrestes. Die räumlich gerichtete positive Ladung auf der Rückseite der C_2-Tos-Bindung kann auch innermolekular kaum delokalisiert werden, weshalb natürlich auch keine trans-Eliminierung und keine Wasserstoffwanderung möglich erscheint.

Reagiert jedoch das Molekül nach dem Umklappen der Konstellation aus der anderen Sesselform bzw. während des Umklappens aus einer der Zwischenformen heraus, so gehen die Substituenten in die Diaxiallage über; dabei muß das Δ_1-Methylcyclohepten unter cis-Abspaltung entstehen (61,5 % im Cycloolefingemisch). Nun ist auch Wasserstoffwanderung zum C_2 hin möglich, die Bildung von tertiärem Äther ist die Folge (9,2 % tertiärer Äther im Äthergemisch). Die Substitution unter WALDENscher Umkehr erscheint nun ebenfalls erklärbar (86,1 % cis-Äther im Äthergemisch).

Bei der E2-Abspaltung in wasserfreiem Isopropylalkohol bewirken der Natriumisopropylatüberschuß und die Sperrigkeit des Lösungsmittelmoleküls und seines Alkoholations, daß die Solvatation des äquatorialen Tosylrestes stark beschränkt und durch die hohe Alkoholatkonzentration die Energiezufuhr größer wird, so daß der Eliminierungsvorgang aus der axialen Lage des Tosylrestes heraus unter trans-Abspaltung überwiegend zum Δ_2-Methylcyclohepten erfolgt.
Auch hier läßt sich die Bildung des Alkohols durch eine Spaltung der Schwefel-Sauerstoff-Bindung des Tosylrestes durch das Isopropylation erklären. Bei dieser Spaltung müßte reines trans-1-Methylcycloheptanol(-2) entstanden sein, wie das beim cis-Isomeren durch Vergleich mit den IR-Spektren auch bewiesen werden konnte. Nach K. TOMOPULOS[80] sollen sich bei der Alkoholysereaktion die Cyclanole durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bilden können. In diesem Falle wäre der Alkohol unter Abspaltung von Propen aus dem Isopropanol entstanden. In der Konkurrenzreaktion bildet sich dabei Isopropyläther unter WALDENscher Umkehr. Auch beim trans-Isomeren wurde Toluol gefunden.

Abschließend sollen die Solvolyseergebnisse analoger Cyclanyltosylate miteinander verglichen werden.

---

80) K. TOMOPULOS, Diss. Universität Tübingen 1957.

Solvolyseergebnisse analoger Cyclanyltosylate in Methanol

Ring und Konfig.	Methyläther : Cycloolefin	Cycloolefin Δ_1 : Δ_2	Toluol	Methyläther cis-2	trans-2	tertiär-1
5 cis[81]	74 : 26	92 : 8	-	1,5	84,5	14
5 trans	83 : 17	100 : 0	-	12	18	70
6 cis[82]	27 : 73	99 : 1	-	1	14	85
6 trans	53 : 47	28 : 72	-	86	8	6
7 cis	68,8:31,2	92,4: 7,6	7,6	1,6	58,5	39,9
7 trans	72,5:27,5	61,5:38,5	0,6	86	4,7	9,2

Der Unterschied zwischen 5- und 6-Ring ist am auffallendsten bei der zum tertiären Äther führenden anomalen Substitution, die beim 6-Ring für das cis-Isomere, dagegen beim 5-Ring für das trans-Isomere zur Hauptreaktion wird. Beim 7-Ring wird ebenfalls bei der cis-Form mehr tertiärer Äther gebildet, jedoch kann man hier nicht von einer Hauptreaktion sprechen.

Die normale Substitution verläuft wie gewöhnlich hauptsächlich unter WALDENscher Umkehrung. Nur beim trans-1-Methylcyclopentanol(-2) wird etwas mehr Äther unter Erhaltung gebildet. In der Kohlenwasserstoffbildung stimmen die cis-Isomeren mit fast ausschließlicher Bildung des Δ_1-Kohlenwasserstoffs überein. Dagegen unterscheiden sich die trans-Isomeren, indem beim 6-Ring der Δ_2-Kohlenwasserstoff stark überwiegt, beim 5-Ring aber nur Δ_1-Kohlenwasserstoff und beim 7-Ring ebenfalls überwiegend Δ_1-Kohlenwasserstoff gebildet wird.

81) W. HÜCKEL und E. MÖGLE, Liebigs Ann. Chem. 649, 13 (1961). Vgl. a. E. MÖGLE, Diss. Universität Tübingen 1962.

82) W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958). Vgl. a. A. HUBELE, Diss. Universität Tübingen 1959.

Solvolyseergebnisse analoger Cyclanyltosylate in Isopropanol unter Zusatz von Natriumisopropylat

Ring und Konfig.	Methyläther : Cycloolefin	Cycloolefin Δ_1 : Δ_2	Toluol	Methyläther cis-2	Methyläther trans-2	Alkohol
6 cis [82]	0 : 100	66 : 34	-	-	-	-
6 trans	0 : 100	0 : 100	-	-	-	19,3
7 cis	15,2 : 84,7	37,1 : 62,9	2,0	29,9	70,1	27,8
7 trans	18,9 : 81,0	8,7 : 91,2	1,0	77,0	22,9	9,3

Beim Vergleich der Ergebnisse fällt auf, daß die Cycloolefinbildung, insbesondere die des Δ_2-Kohlenwasserstoffs gegenüber den Solvolyseergebnissen in Methanol erhöht ist, und zwar beim 6- und 7-Ring in etwa gleicher Weise.

Aus den Vergleichen folgt, daß man das Verhältnis der Konkurrenzreaktionen beim 6- und 7-Ring auf der Basis äquatorialer oder axialer Anordnungen, beim 5-Ring dagegen nicht, verstehen kann. Sichere Aussagen über die Konstellationsverteilung im Grundzustand können aber auf Grund der Solvolyseergebnisse nicht gemacht werden, jedoch erlauben sie eine sichere Konfigurationszuordnung.[83] Die quantitative Analyse der aus den stereoisomeren 1-Methylcycloheptyltosylaten(-2) erhaltenen Reaktionsprodukte ergibt trotzdem eine Anzahl aufschlußreicher Beobachtungen, von denen die cis-Abspaltung beim trans-Isomeren unter Bildung von Δ_1-Methylcyclohepten, die Äther- und Alkoholbildung bei beiden Isomeren bei der Isopropylatspaltung nochmals erwähnt sei.

83) W. HÜCKEL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959).

VIII. Abschnitt. Pyrolyse der Acetate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) [84]

Eine Reihe organischer Verbindungen liefert beim Erhitzen unter Abspaltung zweier benachbarter Gruppen bzw. Atome ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Für die Darstellung der Cycloolefine erscheinen die Acetate der stereoisomeren Alkohole besonders geeignet, da sie sich leicht darstellen lassen, niedrige Schmelzpunkte besitzen, keine drastischen Pyrolysebedingungen erfordern und die entstehenden Carbonsäuren kaum zu Sekundärreaktionen Anlaß geben.

Der der Pyrolyse zugrundeliegende Mechanismus der innermolekularen cis-Abspaltung [85] konnte von D. RÜCKER [86] an zahlreichen Acetaten der Cyclohexan- und Dekalylreihe erhärtet werden. Die Versuche von D. RÜCKER [86] zeigten, daß ein Wasserstoffatom am tertiären C-Atom umso leichter abgespalten wird, je stärker ein auf dieses ausgeübter sterischer Zwang ist.

Die Ergebnisse entsprechen den bei den 1-Methylcyclohexylacetaten(-2) gefundenen. Aus dem cis-Acetat entsteht nur Δ_2-Methylcyclohepten, während das Ergebnis beim trans-Acetat ungefähr der statistischen Verteilung der H-Atome entspricht; Δ_2- und Δ_1-Methylcyclohepten entstehen in etwa gleichem Verhältnis (44,5 : 55,5). Das geringe Überwiegen des Δ_1-Methylcycloheptens deutet auf den, jedoch sehr schwachen, sterischen Zwang auf das H-Atom am tertiären C-Atom hin.

---

84) W. HÜCKEL und W. KRAUS, Liebigs Ann. Chem. 654, 49 (1962). Zusammenf. C.H. DE PUY und R.W. KING, Chem. Rev. 60, 431 (1960), dort weitere Literaturhinweise.

85) C. D. HURD und F. H. BLUNCK, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2419 (1938).

86) W. HÜCKEL und D. RÜCKER, Liebigs Ann. Chem. (im Druck). Vgl. a. D. RÜCKER, Diss. Universität Tübingen 1963, dort weitere Literaturhinweise.

IX. Abschnitt. Darstellung und Eigenschaften der Vergleichssubstanzen

1. Methyläther

Um bei der Äthersynthese eine Umlagerung der Stereoisomeren zu vermeiden, wurden diese nach der Methode von E. MÜLLER und W. RUNDEL[87] mit Diazomethan und Bortrifluoridätherat als Katalysator dargestellt. Die Äther konnten nach der Destillation über Natrium in etwa 33 - 40 %iger Ausbeute rein erhalten werden. Die Reinheit konnte durch Gaschromatographie und IR-Spektren nachgewiesen werden.

Physikalische Eigenschaften

Äther	Sdp.	n_D^{20}
cis	59 - 61°/12 mm	1,4504
trans	61 - 62°/12 mm	1,4468
tertiär	63 - 65°/12 mm	1,4528

2. Cycloolefine

Das Δ_1-Methylcyclohepten wurde über das 1-Methylcycloheptanol(-1)[88] durch katalytische Wasserabspaltung mit Jod dargestellt.

Das Δ_2-Methylcyclohepten wurde über mehrere Stufen erhalten: zunächst wurde Cyclohepten mit N-Bromsuccinimid in Allylstellung bromiert,[89] und dann das gebildete 1-Bromcyclohepten(-2)[90] mit Methylmagnesiumbromid grignadiert und dann daraus das gewünschte Cycloolefin erhalten. Die Olefine konnten durch Destillation über Natrium rein erhalten werden.

---

87) E. MÜLLER und W. RUNDEL, Z. Angew. Chem. 70, 105 (1958).

88) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 345, 140 (1906) (mit CH_3MgJ).

89) K. ZIEGLER und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 551, 109 (1942).

90) A.C. COPE, T.A. LISS und G.W. WOOD, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6289 (1957).

Physikalische Eigenschaften

Cycloolefin	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D gef.	MR_D ber.
Δ_1	128 - 131°	0,8248	1,4589	36,52	36,48
Δ_2	127 - 128°	$0,8236_8^5$	1,4562	36,38	36,48

3. Vergleich der physikalischen Eigenschaften analoger Vergleichssubstanzen

Ring	Äther	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D gef.	MR_D ber.
5[91]	cis	125°	-	-	-	-
	trans	126°	-	-	-	-
	tertiär	115°	-	-	-	-
6[92]	cis	143,5-144,5°/735	-	1,4361	-	-
			0,8596	1,4340	38,84	bei 25°
	trans	145,5-146,0/735	-	1,4329	-	-
			0,8537	1,4310	38,87	bei 25°
	tertiär	147 - 148°/735	-	1,4387	-	-
			0,8712	1,4365	38,52	bei 25°
7	cis	59 - 61°/12mm	-	1,4504	-	-
	trans	61 - 62°/12mm	-	1,4468	-	-
	tertiär	63 - 65°/12mm	-	1,4528	-	-
5[91]	Cycloolefin Δ_1	74 - 76°	-	-	-	-
	Δ_2	63 - 65°	-	-	-	-
6[92]	Δ_1	108,2-108,7°/735	0,8098	1,4507	31,96	-
	Δ_2	100 - 101°/735	0,7983	1,4435	31,97	-
7	Δ_1	128 - 131°	0,8248	1,4589	36,52	36,48
	Δ_2	127 - 128°	$0,8236_8^5$	1,4562	36,38	36,48

91) W. HÜCKEL und E. MÖGLE, Liebigs Ann. Chem. 649, 13 (1961). Vgl. a. E. MÖGLE, Diss. Universität Tübingen 1962.

92) W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958). Vgl. a. A. HUBELE, Diss. Universität Tübingen 1959.

Die Analogien der physikalischen Eigenschaften der Vergleichssubstanzen beim 6- und 7-Ring sind sehr deutlich und entsprechen den bei den Alkoholen gefundenen.

X. Abschnitt. Benzopersäuretitration der Kohlenwasserstoffe

Die Oxydationsgeschwindigkeitskonstanten der Kohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe der Reaktion von PRILESCHAJEW[93] nach der von W. HÜCKEL und A. HUBELE[94] ausgearbeiteten Methode bestimmt.

Es wurden folgende Konstanten erhalten:

Cyclohepten $k = 1,6 \cdot 10^{-3}$ $(1 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1})$

Δ_1-Methylcyclohepten $k = 2,1 \cdot 10^{-2}$ $(1 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1})$

Δ_2-Methylcyclohepten $k = 1,8 \cdot 10^{-3}$ $(1 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1})$

$\Delta_1 : \Delta_2 \approx 1 : 12$

Beim Δ_2-Methylcyclohepten kann nach einem Umsatz von etwa 40 % nicht mehr von konstanten k-Werten gesprochen werden. Es wäre möglich, daß sich die Reaktion nicht mit einer Geschwindigkeitskonstanten einer bimolekularen Reaktion 2. Ordnung erfassen läßt. Der Vergleich mit dem 6-Ring[94] aber ergibt auch hier ähnliche Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten:

Δ_1-Methylcyclohexen $k = 1,5 \cdot 10^{-2}$ $(1 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1})$

Δ_2-Methylcyclohexen $k = 9,0 \cdot 10^{-4}$ $(1 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1})$

$\Delta_1 : \Delta_2 \approx 1 : 16$

---

93) N. PRILESCHAJEW, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4811 (1909).

94) W. HÜCKEL und A. HUBELE, J. prakt. Chem. (4), 7, 1 (1958).

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen

Die in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte für die reinen Derivate der Alkohole und des Ketons wurden auf einem LEITZ-Mikroskop-Heiztisch 350 mit ANSCHÜTZthermometern bestimmt. Die Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Bestimmung der Dichten d_4^{20} erfolgte mittels eines 2 ml Langhalspyknometers. Die Angabe der 5. Dezimalen ist als unsicher zu betrachten.

Die Brechungsindices n_D^{20} wurden mit einem ABBÉ-Refraktometer der Firma ZEISS / Oberkochen gemessen. Die Angabe der 4. Dezimalen ist als unsicher zu betrachten.

Die Molrefraktionen MR_D wurden aus den im "Refraktometrischen Hilfsbuch" von W.A. ROTH, F. EISENLOHR und F. LÖWE (Walter de GRUYTER u. Co., Berlin, 2. Aufl. 1952) angegebenen Atomrefraktionen berechnet.

Für die Drehbanddestillationen wurde eine Drehbandkolonne der Firma Ernst HAAGE Mülheim/Ruhr verwendet. Kolonnenlänge 100 cm, Trennleistung etwa 30 theoretischen Böden entsprechend. Es wurde stets bei einem Rücklaufverhältnis von etwa 1 : 100 destilliert. Durchsatz etwa 1 g pro Stunde.

Die Dielektrizitätskonstante wurde mit einem Dipolmeter Type DM 01 der Wissensch. Techn. Werkst. Weilheim/Obb. bestimmt.

Die Ausführung der Verbrennungsanalysen übernahm das Mikroanalytische Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Alfred BERNHARDT, Mülheim/Ruhr.

Für die Aufnahme der abgebildeten Gaschromatogramme wurde ein Gaschromatograph der Firma PERKIN-ELMER, Typ 116, verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrophotometer IR-4 der Firma BECKMAN aufgenommen.

Die UV-Spektren wurden mit einem Spektral-Photometer PMQ II der Firma ZEISS aufgenommen.

I. Abschnitt. 1-Methylcycloheptanon(-2), seine Darstellung und seine Eigenschaften

1. Darstellung des Ketons durch Ringerweiterung nach N.J. DEMJANOW[95] und M. TIFFENEAU[96]

a) 1-α-Nitroäthylcyclohexanol

Zunächst wurde nach der von H.B. FRASER[97] angegebenen Vorschrift versucht, Cyclohexanon mit Nitroäthan zu kondensieren. Als Kondensationsmittel wurde, nachdem die Kondensation mit Piperidin nicht gelungen war oder zu geringe Ausbeuten geliefert hatte, Diäthylamin verwandt. Zwei Ansätze von je 50 g Cyclohexanon, das über Calciumchlorid einige Tage stehen gelassen und frisch destilliert worden war (Sdp. 155 - 156°), je 39 g Nitroäthan und je 32 g Diäthylamin wurden ca. eine Woche reagieren gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Gemisch mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet,und der Äther über eine ca. 30 cm lange Vigreux-Kolonne, die mit einem Kühlfinger versehen war, abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:
45 - 47°/12 mm Hg. Dieses nicht umgesetzte Cyclohexanon wurde für einen neuen Ansatz zur Seite gestellt.
Bei 115°/ 12 mm Hg gingen etwa 4, 5g einer klaren Flüssigkeit über (n_D^{20} 1,4843 Lit. n_D^{20} 1,4852, d_4^{20} 1,1122).
Ausbeute: 4, 5 g = 5 % der Theorie. Beim zweiten Ansatz wurde keine Umsetzung beobachtet.

---

95) N.J. DEMJANOW und Mitarbeiter, J. russ. physik. chem. Ges. 35, 26, 375 (1903); 36, 166 (1904); 39, 1077 (1907); Chem. Zbl. 1903, 828; 1904, 1214; Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4393, 4961 (1907); 41, 43 (1908).

96) M. TIFFENEAU, P. WEILL und B. TCHOUBAR, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 205, 54 (1937).

97) H.B. FRASER und G.A.R. KON, J. chem. Soc. (London) 1934, 604.

Weitere Ansätze, die nach der oben angegebenen Vorschrift angesetzt wurden und teilweise 24 Std. lang, teilweise 72 Std. lang unter Rühren im Thermostaten auf 50° erwärmt wurden, ergaben entweder gar keine oder höchstens 5 % Ausbeute.

Darnach wurde die abgeänderte Vorschrift von T.F. WOOD[98] zur Darstellung von 1- α -Nitroäthylcyclohexanol verwendet.

Eine Lösung von 112,5 g (1,5 Mol) Nitroäthan und 196 g Cyclohexanon (2 Mol) in 125 g Methanol wurden auf +17° gebracht. Unter Rühren wurde eine Lösung von 4 g Natriumhydroxyd, 8 g Wasser und 30 g Methanol zugetropft (ca.30 Min.). Die Temperatur wurde während dieser Zeit unter 20° gehalten. Nun wurde 6 Std. lang bei 15 - 20° gerührt. Darnach wurde ebenfalls unter Kühlung auf 15° mit einer Lösung von 6 g Eisessig in 50 g Wasser neutralisiert. Das Gemisch wurde in 400 ml Wasser gegossen und die ölige Schicht abgetrennt. Die abgetrennte Schicht wurde zweimal mit 250 ml mit Kochsalz gesättigtem Wasser gewaschen und anschließend direkt im Vakuum destilliert. Der Nitroalkohol ging konstant bei 116 - 120°/12 mm Hg über. Er ist eine farblose Flüssigkeit mit typischem Nitrogeruch (n_D^{20} 1,4850, Lit. n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 1,1260, Sdp. $_{1,5\ mm}^{84 - 85°}$).

Ausbeute: 42 g = 16 % der Theorie. Bei weiteren Ansätzen konnte die Ausbeute auf ca. 20 % gesteigert werden (Lit. 22,6 %).

b) 1- α -Aminoäthylcyclohexanol

10 g des oben erhaltenen Nitroalkohols wurden in 50 g wasserfreiem Äthanol, dem 15 % Eisessig zugesetzt wurden, gelöst, in eine Schüttelente mit Kühlmantel gegeben und mit 2 g Raney-Nickel versetzt. Nun wurde unter Schütteln bei zunächst nur schwacher Kühlung Wasserstoff zugeführt. Als die Wasserstoffaufnahme einsetzte, wurde kräftig gekühlt, um die Temperatur unter 30° zu halten. Am Anfang ging die Wasserstoffaufnahme recht flott, wurde aber gegen Ende der Hydrierung immer langsamer. Theoretisch können 10 g des Nitroalkohols ca. 3,9 l Wasserstoff

98) T. F. WOOD und R.J. CADORIN, J.Amer.chem.Soc. 73, 5504 (1951)

aufnehmen. Es wurde in drei Tagen eine Wasserstoffaufnahme von 3,2 l erreicht. Das Reaktionsgemisch wurde vom Katalysator getrennt, das Äthanol abdestilliert und der Rückstand mit Eisessig aufgenommen.

c) 1-Methylcycloheptanon(-2)

Der mit Eisessig aufgenommene Aminoalkohol wurde in einen mit einem Rührer versehenen Dreihalskolben gegeben. Dazu wurde unter ständigem Rühren und guter Kühlung (0 - 5 °) eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser zugetropft. Man rührte und kühlte weiter, erwärmte nach etwa zwei Stunden auf Raumtemperatur, stellte pH 5-6 ein und kochte etwa eine Stunde am Rückfluß. Darauf wurde etwas Natriumcarbonat zugegeben und so eventuell vorhandenes Enolacetat verseift (drei Std. kochen). Nun wurde ausgeäthert, der Ätherauszug getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Keton ging bei 66 - 68 °/ 12 mm Hg über. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit pfefferminzartigem Ketongeruch.

Ausbeute: 4,4 g = 60 % der Theorie, bezogen auf den Nitroalkohol.

n_D^{20} 1,4577.

2. Darstellung des Ketons durch Ringerweiterung mit Diazoäthan

a) In-situ-Methode

Ein 2-l-Dreihalskolben wurde mit einem Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehen. Dann wurden ca. 490 g (5 Mol) Cyclohexanon, 500 ml Methanol und 1 - 2 g wasserfreies, sehr fein gemahlenes Natriumcarbonat zusammengegeben. Ungefähr 10 ml N-Nitroso-N-äthylurethan[99] wurden auf einmal zugegeben, und nach einiger Zeit begann die Reaktion, was sich in einer Erhöhung der Temperatur bemerkbar machte. Die Nitrosoverbindung wurde nun mit einer Geschwindigkeit von 150 Tropfen pro Minute zugetropft. Das Reaktionsgefäß wurde mit Eiswasser umgeben, um eine Temperatur von 20 - 25 ° in der Lösung zu halten. Die Lösung wurde

99) v. Firma SCHUCHARDT, München.

fahlgelb, während grüne oder rote Farbtöne eine gefährliche Konzentration an explosiven Zwischenstufen angezeigt hätten. Das Zufügen von 730 g (5 Mol) der Nitrosoverbindung erforderte ungefähr sechs Stunden. Die Mischung wurde wenigstens 30 Minuten, nachdem das Zugeben beendet worden war, weitergerührt. Die methanolische Lösung wurde darnach filtriert und destilliert. Die Produkte, die höher als Methanol und Wasser sieden, waren Methyl- und Äthylcarbonat, Methylencyclohexanoxyd, Cyclohexanon, 1-Methylcycloheptanon(-2) und wenig höher siedende Produkte. Dieser Versuch wurde mit 20 g, 80 g und 730 g N-Nitroso-N-äthylurethan durchgeführt.

Ausbeuten an Keton: 4,5 g = 26 % der Theorie
30,0 g = 43 % der Theorie
252,0 g = 40 % der Theorie.

b) Ex-situ-Methode

80 g N-Nitroso-N-äthylurethan wurde langsam zu 500 ml Äther, der mit 450 ml stark gekühlter 40 %iger Kalilauge unterschichtet war, zugetropft. Es wurde dauernd gerührt und die Temperatur auf 5° gehalten. Nach etwa 30 Min. war die Reaktion beendet. Die tiefgelbe Ätherlösung wurde abgetrennt, die Lauge mit etwas Äther ausgeschüttelt und die ätherische Diazoäthanlösung etwa drei Std. lang mit einigen Plätzchen Ätzkali getrocknet. Darnach wurde die Ätherlösung unter Kühlung und Rühren zu einer Lösung von Cyclohexanon (65 g) in 200 ml Äther zugetropft. Durch Zugabe einiger Spatelspitzen Aluminiumchlorid konnte die Bildung an Epoxyd vermindert werden und die Ausbeute nach mehreren Ansätzen auf 39 g = 56,5 % der Theorie gesteigert werden.[100]

100) Herrn Dipl. Chem. Dr. M. BAUER danke ich für diesen Hinweis.

3. Reindarstellung des Ketons

Das Keton konnte, nachdem das restliche Cyclohexanon durch Natriumbisulfit abgetrennt worden war, durch Destillation an der großen Kolonne (1,5 m lang, V4A-Stahlfüllkörper, ca. 50 theoretische Böden, Rücklauf etwa 1 : 35) und an der Drehbandkolonne lediglich vorgereinigt werden. Es wurde gaschromatographisch eine Verunreinigung nachgewiesen, die durch das IR-Spektrum und die Verbrennungsanalyse nicht identifiziert werden konnte.

Die Reinigung des Ketons gelang, wenn auch mit erheblichem Verlust, über das Semicarbazon.

5 g der zu reinigenden Substanz wurden in 50 ml Methanol gelöst und eine Lösung von 5 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 7,5 g Natriumacetat in 25 ml Wasser zugegeben. Die Mischung wurde kurz zum Sieden erhitzt und wurde dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das kristalline Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend mit einer Mischung von Äther und Methanol (1+1), welche auf -15° gekühlt worden war, scharf abgesaugt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol zeigte das Semicarbazon einen konstanten Schmelzpunkt von 123°. 5 g des erhaltenen Semicarbazons wurden mit der gleichen Menge Oxalsäure und 150 ml Wasser eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das dabei regenerierte Keton wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute: Aus 400 g Rohprodukt wurden 190 g gaschromatographisch reines (PERKIN-ELMER Typ 116/2m K_{1500}-Polyäthylenglykol/120°/2,5 at/E = 2/Trägergas Helium/Retentionszeit 21 - 22 Minuten) Keton erhalten. Diese Ausbeute entsprach 47,5 % des Rohprodukts.

4. Physikalische Eigenschaften, Spektren und Derivate des Ketons

a) Physikalische Daten

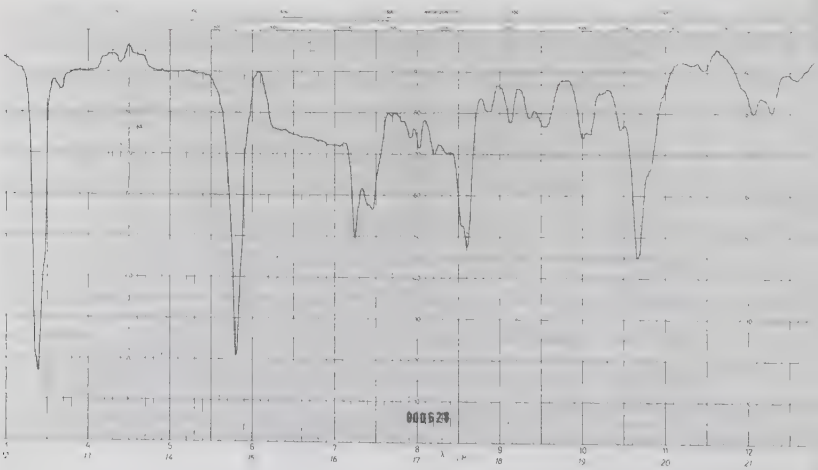
1-Methylcycloheptanon(-2)

Sdp. 74°/12 mm Hg, n_D^{20} 1,4584, d_4^{20} 0,93455 / MR_D 36,87 Ber. f. $C_8H_{14}O$: 36,95. Geruch: pfefferminzartig, menthonartig.
Analyse: $C_8H_{14}O$ Molekulargewicht: 126,2/4,955 mg: 13,77 mg CO_2, 4,92 mg H_2O. 75,84 % C ber. 76,14 %; 11,11 % H ber. 11,18 %.

Cycloheptanon

Sdp. 179 - 181°/760 mm Hg, n_D^{20} 1,4603, d_4^{20} 0,95080 / MR_D 32,33 Ber. f. $C_7H_{12}O$: 33,34.

b) Spektren



1-Methylcycloheptanon(-2)

Einwaage: 146,41 mg/5 ml. Schichtdicke: 0,39$_9$ mm. Lösungsmittel: CS_2

UV-Spektrum des reinen 1-Methylcycloheptanons(-2)[101]
Einwaage: 9,1 mg in 10 ml Methanol (f. UV-Spektroskopie) Max:281 mμ
Schichtdicke: 1 cm.
Einwaage: 47,7 mg in 10 ml n-Hexan (f. UV-Spektroskopie) Max:290 mμ
Schichtdicke: 1 cm.

Cyclohexanon: Einwaage 10 mg in 10 ml Methanol (f. UV-Spektroskopie)
Max: 281 mμ Schichtdicke: 1 cm.

c) Derivate

Semicarbazon: Schmp. 129,5° (Anschützthermometer).
Analyse: $C_9H_{17}ON_3$ Molekulargewicht: 183,26 / 5,060 mg : 1,022 cm^3 N_2 bei 23° und 742 mm 22,74 % N ber. 22,93 %.

2-4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 120,5° (Anschützthermometer).
Analyse: $C_{14}H_{18}O_4N_4$ Molekulargewicht: 306,33 / 4,619 mg : 0,736 cm^3 N_2 bei 23° und 742 mm 17,94 % N ber. 18,29 %.

101) Vgl. A.E. GILLAM und E.S. STERN, An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in org. Chem. (London), Edward ARNOLD (Publishers) LTD., 1955.
Org. electronic spectral data, Intersc. Publ. Inc. New York, Vol. I und II, 1960.

II. Abschnitt. Darstellung von 1-Methylcycloheptanol(-2)

1. Darstellung der Alkohole durch Ringerweiterung nach N.J. DEMJANOW und M. TIFFENEAU[102]

Es wurde versucht, ausgehend vom o-Tolunitril, 1-Methylcycloheptanol(-2) durch Hydrierung des ersteren und anschließende Ringerweiterung mit salpetriger Säure nach N.J. DEMJANOW und M. TIFFENEAU zu synthetisieren.

a) Darstellung von o-Tolunitril[103]

α) Herstellung von Kupfer(I)cyanidlösung

Es wurde eine Lösung von 250 g (1 Mol) krist. Kupfersulfat und 65 g (1,12) Natriumchlorid in 800 ml heißem Wasser in einem 2-l-Kolben hergestellt. Der Kolben wurde mit einem Rührer versehen; dann wurde eine alkalische Lösung von Natriumsulfit (53 g Natriumbisulfit und 35 g Natriumhydroxyd in 400 ml Wasser) während 5 - 10 Minuten zugetropft. Die Mischung darf sich auf Raumtemperatur abkühlen und wurde durch Dekantieren gewaschen (weißes Pulver). Das Kupfer(I) -chlorid wurde nun in 400 ml kaltem Wasser in einem 3-l-Kolben, versehen mit einem Rührer, suspendiert. Es wurde eine Lösung von 130 g (2,55 - 2,6 Mol) Natriumcyanid (96 - 98 %) in 200 ml Wasser zugegeben und die Mischung gerührt, wobei das Kupfer(I)chlorid mit beträchtlicher Hitzeentwicklung in Lösung ging (evtl. kann das Kupfer(I)chlorid in 600 ml Wasser suspendiert werden und das Natriumcyanid in fester Form zugegeben werden). Die Mischung wurde dann gekühlt, indem man den Topf mit kaltem Wasser umgab. (Die Lösung ist mehrere Tage haltbar).

---

102) Zusammenf. Org. Reactions, Vol. XI, 157 (1960).

103) Zusammenf. Org. Synth. I, 514; IV 69.

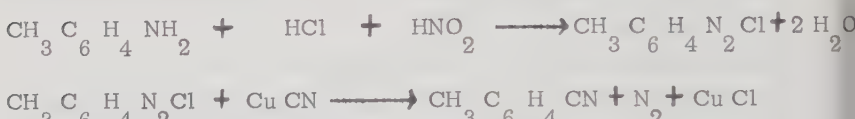
ß) o-Tolunitril-Darstellung

Während die Kupfer(I)cyanidlösung gekühlt wurde, wurden 85,6 g (85,4 ml = 0,8 Mol) o-Toluidin in einem 4-l-Kolben mit 200 ml konz. Salzsäure und genug gemahlenem Eis (ungefähr 1 kg), um die Mischung auf 0° zu bringen, gemischt. Es wurde eine Lösung von 56 g (0,81 Mol) Natriumnitrit in 160 ml Wasser während 15 Minuten zugegeben und durch Rühren und Eis die Suspension des salzsauren Amins auf $0 - 5^{\circ}$ gehalten.

Die Endlösung umfaßte 1 - 1,25 l. Die Mischung wurde nun vorsichtig neutralisiert, indem man unter Rühren trockenes Natriumcarbonat zugab und den Endpunkt durch Lackmuspapier bestimmte. Es wurden ungefähr 40 g Carbonat gebraucht.

Die kalte Kupfer(I)cyanidlösung wurde nun mit Eis auf $0 - 5^{\circ}$ gekühlt und 200 ml Benzol wurde auf die Oberfläche gegossen. Zu dieser Mischung wurde nun langsam die kalte neutralisierte Diazoniumsalzlösung gegeben. Während des Zugebens, welches ungefähr 30 Minuten erforderte, wurde so lebhaft gerührt, daß das Benzol an der Oberfläche dauernd zum Rührer gezogen wurde. Die Temperatur wurde durch gelegentliches Eiszugeben auf $0 - 5^{\circ}$ gehalten. Sobald die Diazoniumsalzlösung mit dem Kupfer(1)cyanid in Berührung kam, wurde eine dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit gebildet, die sofort Gas (N_2) abgab. Das Nitril wurde durch das Benzol, wie es gebildet wurde, aufgenommen (heftig rühren). Als alles zugefügt worden war, wurde die Mischung 30 Minuten länger auf $0 - 5^{\circ}$ gehalten, dann darf sie auf Raumtemperatur ($20 - 25^{\circ}$) ansteigen, welches ungefähr 3 Stunden in Anspruch nahm. Nachdem das Rühren weitere 2 Stunden fortgesetzt worden war, wurde der Topf mit heißem Wasser (oder Dampf) umgeben und ohne Rühren auf 50° erwärmt. Die Mischung wurde, ehe die wässerige Schicht abgetrennt wurde, kühl gestellt. Die obere, ölige Schicht wurde nun in einen 3 l-Kolben gegeben und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wurden ungefähr 2,0 l Destillat aufgefangen. Das Wasser wurde entfernt, das Benzol durch Destillation über eine Vigreuxkolonne von 90 cm Länge aus einem 500 ml-Rundkolben entfernt. Als kein Benzol

mehr überging, wurde die Destillation im Vakuum fortgesetzt. Die Fraktion, die bei 94 - 96°/20 mm Hg siedet, wurde gesammelt. Es blieb wenig dunkler Rückstand im Kolben zurück. Die Ausbeute des beinahe farblosen o-Tolunitrils beträgt 60 - 66 g (64 - 70 % der Theorie). Es wurden 68 g o-Tolunitril erhalten, welches bei 78 - 83°/12 mm Hg überging = 72,12 % der Theorie.



b) Hydrierung des o-Tolunitrils

Als Hydrierungsprodukt des o-Tolunitrils sollte 1-Methyl-2-Aminomethylcyclohexan erhalten werden als eine nach Aprikosen riechende Flüssigkeit[104] (Sdpkt. 103 - 105°/80 mm Hg, n_D^{25} 1,451 , d_4^{25} 0,873). Es wurden 250 g o-Tolunitril in Methanol in einem 2 l-Rührautoklaven beginnend bei 100°/100 at hydriert. Als Katalysator wurde Raneynickel verwandt. Später wurden die Bedingungen auf 180°/230 at gesteigert. Bei der Hydrierung wurde jedoch Ammoniakabspaltung beobachtet. Das Hydrierungsprodukt wurde vom Katalysator getrennt, mit Kochsalz gesättigtem Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Das Amin ging bei 75 - 77°/12 mm Hg über (n_D^{25} 1,4653). Ausbeute: 9 g. Die geringe Ausbeute ist auf die Ammoniakabspaltung zurückzuführen. Als Hauptausbeute wurde ein festes Produkt aus der Lösung isoliert, welches bei 25° sublimierte und gleichzeitig nach Ammoniak roch. Der Schmp. lag bei 117°.

---

104) BEILSTEIN, XII, 1.Ergb., S.119.

c) 1-Methylcycloheptanol(-2)

Das Amin wurde in 100 ml Eisessig aufgenommen und eine Lösung von 20 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser unter Kühlung (0 - 5 °) und ständigem Rühren zugetropft. Das Zutropfen erforderte etwa 2 Stunden. Dann wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 1/2 Stunde am Rückfluß gekocht und mit Natriumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Darauf wurde der Rückstand mit 20 %iger methanol. Kalilauge 7 - 8 Stunden lang verseift und wie oben aufgearbeitet.

Der Rückstand konnte nun im Vakuum destilliert werden. Bei etwa 80°/ 14 mm Hg ging der farblose Alkohol über (n_D^{20} 1,4721). Die Ausbeute betrug nur 5 g, bezogen auf o-Tolunitril, also kaum 2 %.

2. Reduktionen von 1-Methylcycloheptanon(-2)

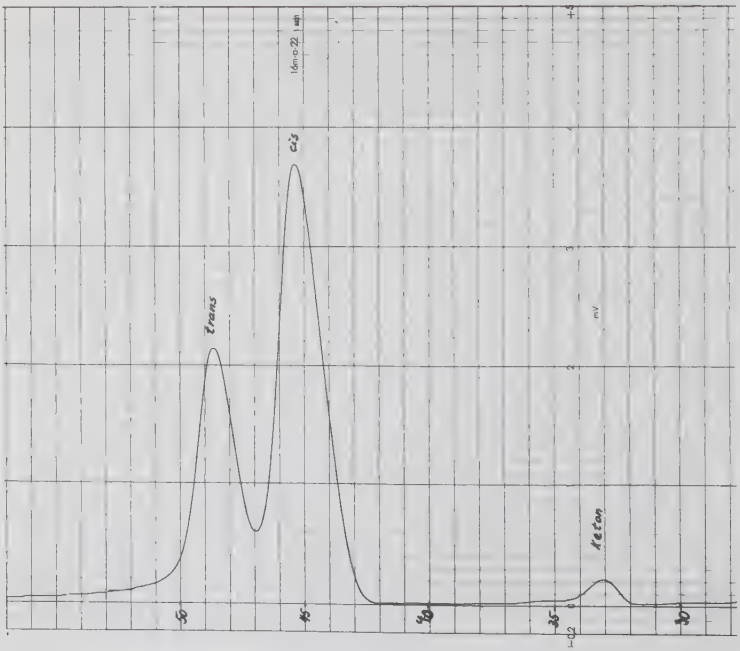
a) Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid[105]

Die Reaktion wurde in einem 250 ml-Dreihalskolben durchgeführt, dessen einer Tubus mit einem durch ein Calciumchloridrohr abgeschlossenen Rückflußkühler versehen war, der andere mit einem Tropftrichter und der mittlere mit einem eingeschliffenen Rührer.
Normalerweise nimmt man einen Überschuß (2 - 4 fach) an Reaktionsmittel. Lithiumaluminiumhydrid der Fa. MERCK wird unter Rühren in absolutem Äther gelöst. Man läßt nun das Keton, ebenfalls in wasserfreiem Äther gelöst, so langsam zutropfen, daß der Äther leicht siedet, dann rührt man noch eine Stunde weiter, um die Reaktion zu beenden. Man zersetzt am besten unter Eiskühlung mit feuchtem Äther, dann mit Wasser und dann mit verdünnter Schwefelsäure.
Nach verschiedenen Vorschriften nimmt man ungefähr 0,2 Mol Keton auf 100 ml Äther und 1,8 g Lithiumaluminiumhydrid auf 100 ml Äther. Es wurden 2,5 g Keton in 100 ml Äther gelöst und 0,18 g Lithiumaluminium-

105) W.G. BROWN, Org. React. VI, 470 (1951).

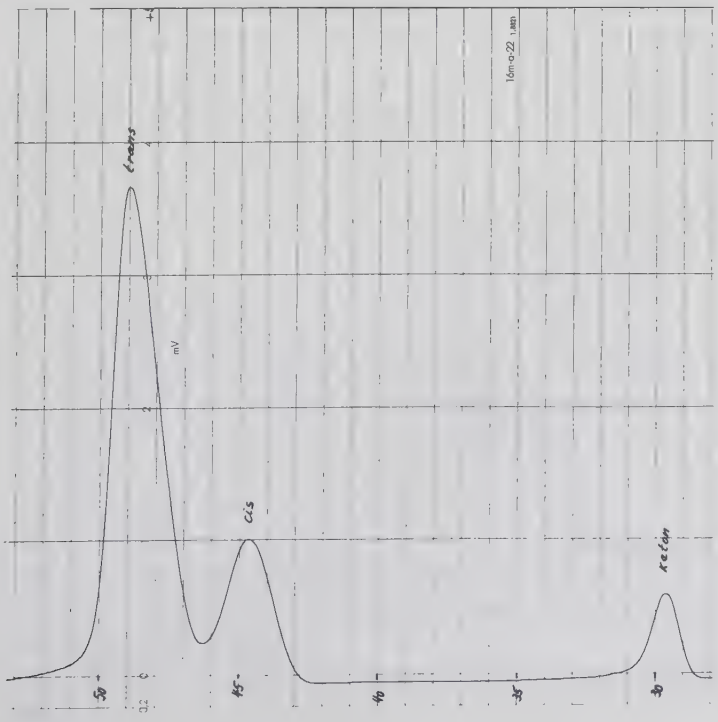
hydrid in 100 ml Äther gelöst und diese beiden Lösungen nach der oben angegebenen Vorschrift zusammengegeben. Nach dem Zersetzen wurde die Mischung mit Natriumcarbonat neutralisiert, die ätherische Schicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Der Alkohol ging bei 74 - 77 °/11 - 12 mm über (n_D^{20} 1,4714). Ausbeute: 2,4 g = 95 % der Theorie. 3-5-Dinitrobenzoat Schmp. 74 - 75 °.

Die gaschromatographische Analyse (PERKIN-ELMER Typ 116 , 8 m Hyprose/150 °/2,5 at / E = 2/ Trägergas He. Ret. zeit 45 - 46 Min. und 48 - 49 Min) ergab planimetrisch etwa 64 % cis- und 36 % trans-Alkohol neben Verunreinigungen.



b) Reduktion mit Natrium und Äthanol

2,5 g Keton wurden in 25 ml Äthanol gelöst, und das dem Keton äquivalente Gewicht Natrium möglichst schnell zugesetzt. Bleibt etwas Natrium unzersetzt, so entfernt man es durch etwas Eis. Es empfiehlt sich, einen Überschuß an Natrium (2,0 g etwa 100 %) zu nehmen, und nach der Umsetzung etwa eine Stunde am Rückfluß zu kochen.
Die Mischung wurde mit Kochsalz gesättigtem Wasser versetzt, ausgeäthert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Der Alkohol ging bei 74 - 79 °/11 - 12 mm über (n_D^{20} 1,4705).
Ausbeute: 1,8 g = 72 % der Theorie. 3-5-Dinitrobenzoat Schmp. 86 - 87 °. Die gaschromatographische Analyse (PERKIN-ELMER Typ 116 8 m Hyprose / 150 ° / 2,5 at/ E = 2/Trägergas He. Ret. zeit 44 - 45 Minuten und 49 Minuten) ergab planimetrisch etwa 23 % cis- und 77 % trans-Alkohol neben Verunreinigungen.



c) Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY mit Aluminiumisopropylat

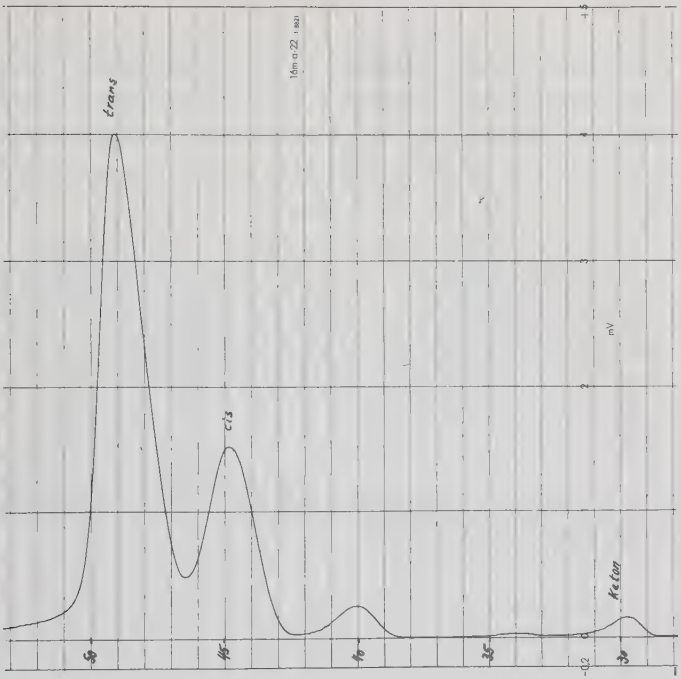
Die Reduktionen wurden nach H. LUND[106] bereitetem, aber frisch destilliertem - also quecksilberfreiem Aluminiumisopropylat durchgeführt.

4 - 5 g frisch hergestelltes und im Hochvakuum zweimal destilliertes Aluminiumisopropylat, gelöst in wasserfreiem Isopropylalkohol, wurden in einem 100 ml-Kolben, versehen mit Claisenaufsatz, Rückflußkühler, Kühlfinger, Tropftrichter und absteigendem Kühler zum Sieden erhitzt. Dazu ließ man langsam eine Lösung von 2,5 g Keton in 5 ml wasserfreiem Isopropylalkohol tropfen. Nach langsamer Aufheizung des Rückflußkühlers wurde der Kühlfinger mit ca. 65° warmem Wasser (aus einem Umlaufthermostaten) beschickt. Über den Rückflußkühler tropfte langsam das gebildete Aceton ab. Nach etwa 30 Stunden war die Reaktion beendet. Zur Aufarbeitung wurde zunächst der Isopropylalkohol im Vakuum abgesaugt und der feste Rückstand mit einer Mischung aus Eis und verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das gebildete Aluminiumsalz langsam zersetzte. Hierauf wurde die Substanz ausgeäthert und die ätherische Lösung dreimal mit Sodalösung und ebenso oft mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde die zurückgebliebene Substanz einer Vakuumdestillation unterworfen. Der Alkohol ging bei 75 - 79° / 11 - 12 mm Hg über (n_D^{20} 1,4707).

Ausbeute: 1,3 g = 50 % der Theorie. 3-5-Dinitrobenzoat Schmp. 84 - 85°. Die gaschromatographische Analyse (PERKIN-ELMER Typ 116 8 m Hyprose/150° / 2,5 at / E = 2 Trägergas He. Ret. zeit 45 Minuten und 49 Minuten) ergab planimetrisch etwa 27 % cis- und 73 % trans-Alkohol neben Verunreinigungen.

---

106) H. LUND, J. Amer. chem. Soc. 58, 100 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1520 (1937).



d) Katalytische Reduktion mit Platinmohr[107] in Eisessig unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure

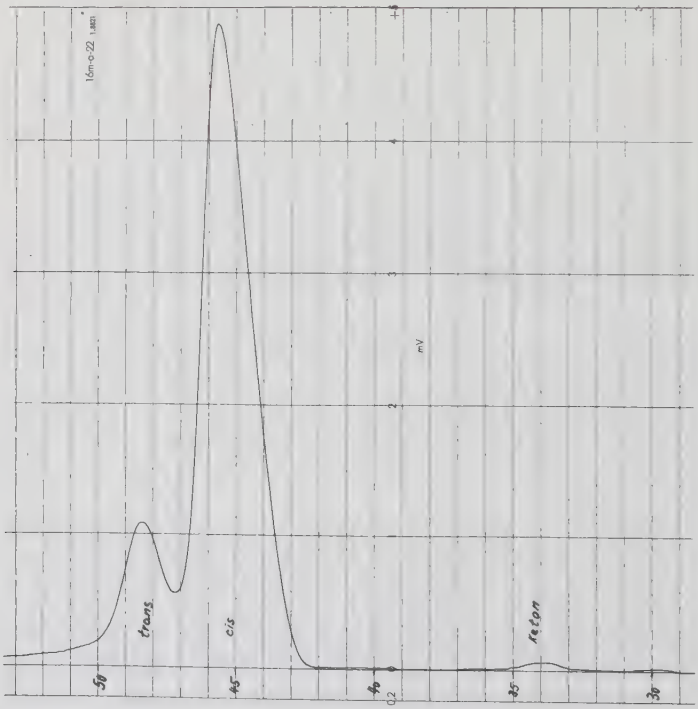
G.V. VAVON[108] zeigte am Beispiel des 1-Isopropylcyclopentanons(-2), daß bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure die Ausbeute an cis-Isomeren erhöht wird.

10 g Keton, 1 g frisch hergestelltes Platinmohr, 100 g Eisessig (p. A. MERCK) und 10 g reine konzentrierte Salzsäure wurden zusammen in eine Schüttelente gegeben und langsam unter Schütteln Wasserstoff zugeführt. Der Wasserstoff (1,06 l) wurde in ungefähr 3 Stunden aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde vom Katalysator getrennt, neutralisiert und schwach alkalisch gemacht, ausgesalzen und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde

107) R. WILLSTÄTTER und E. WALDSCHMITT-LEITZ, Ber.dtsch.chem. Ges. 54, 113 (1921).

108) G.V. VAVON und A. APCHIÉ Bull.Soc.chim. France (4) 43, 667 (1928).

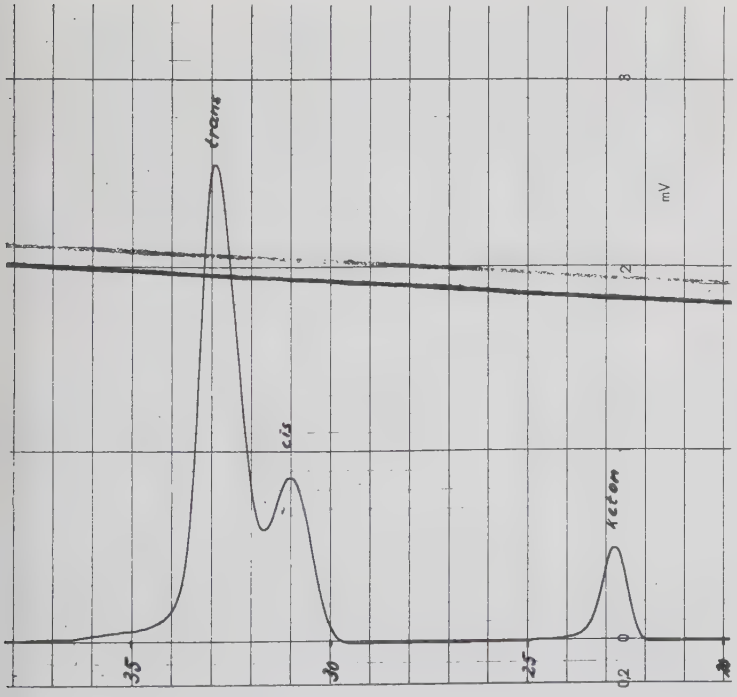
mit 20 %iger methanolischer Kalilauge 7 - 8 Stunden lang am Rückfluß verseift, anschließend unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert bis schwach alkalisch gemacht, ausgeäthert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Der Alkohol ging bei 79 - 81°/12 mm Hg über (n_D^{20} 1,4731).
Ausbeute: 9 g = 88,5 % der Theorie. 3,5-Dinitrobenzoat Schmp. 80 - 81°. Die gaschromatographische Analyse (8 m Hyprose / 150°/2,5 at/ E = 2/Trägergas He. Ret. zeit 45 - 46 Minuten und 48 - 49 Minuten) ergab planimetrisch etwa 83 % cis- und 17 % trans-Alkohol.



e) Vergleich

Zum Vergleich wurden die beiden Alkohole und das Keton eingewogen und gaschromatographisch analysiert (8 m Hyprose/ 160° / 2,5 at / E = 2/ Trägergas He. Ret. Zeit 22 - 23 Minuten, 30 - 31 Minuten und 32 - 33 Minuten).

Einwaage: 11,95 4 mg Keton = 9,9 % gefunden 9,8 %
30,89 4 mg cis = 25,7 % gefunden 25,8 %
77,34 6 mg trans = 64,3 % gefunden 64,4 %.



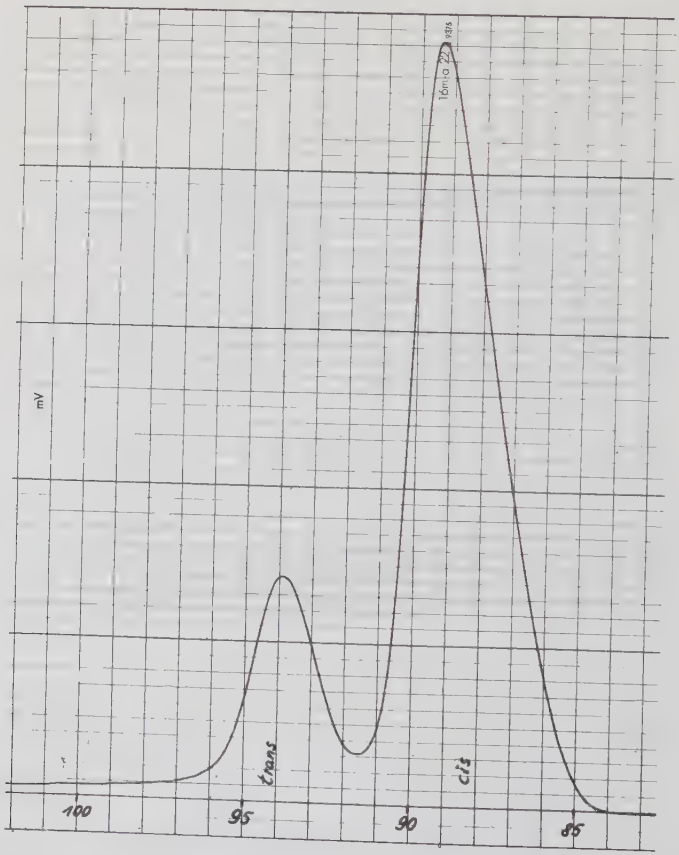
III. Abschnitt. Isomerisierung der 1-Methylcycloheptanole(-2)

1. Ausgangsgemische

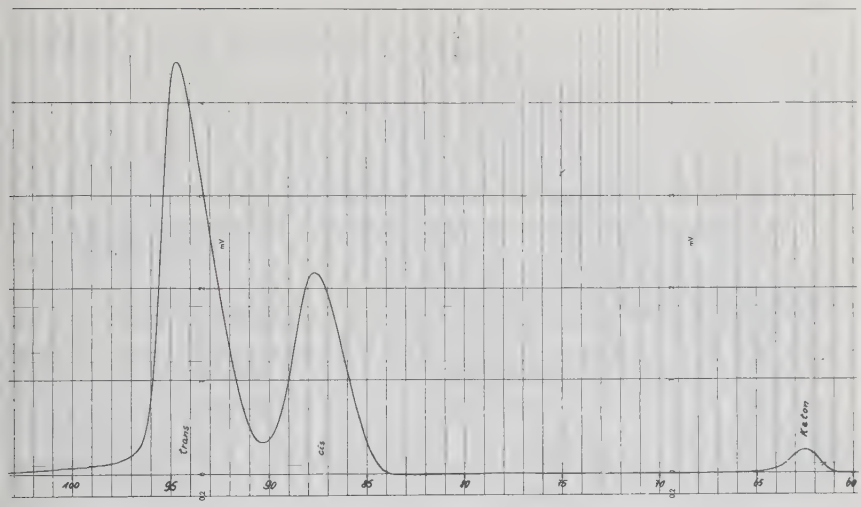
Es wurde von zwei verschiedenen Ausgangsgemischen ausgegangen, die entweder mehr cis- oder mehr trans-Alkohol enthielten.

Gaschromatographische Analyse der Ausgangsgemische

PERKIN-ELMER Typ 116 12 m Hvprose/2,5 at/E=2/160° Trägergas He



	I	n_D^{20} = 1,4746	
Ret. zeit	-	89,4 Min.	94 Min.
Substanz	Keton	cis-Alkohol	trans-Alkohol
%-Gehalt	-	79,6 %	20,4 %



II n_D^{20} = 1,4730

Ret. zeit	62,5 Min.	87,7 Min.	94,7 Min.
Substanz	Keton	cis-Alkohol	trans-Alkohol
%-Gehalt	2,0 %	32,4 %	65,6 %

2. Gleichgewichtseinstellung mit Aluminiumisopropylat - Aceton[109]

Die Umlagerungen wurden mit einer mit einem Rückflußkühler versehenen und mit einem Calciumchloridrohr verschlossenen Apparatur bei einer Ölbadtemperatur von 130° unter Durchleiten von Stickstoff ausgeführt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen mit 2 n-Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, anschließend fünfmal mit Äther extrahiert und die Ätherlösung dreimal mit Wasser ge-

109) D. RÜCKER, Diss. Universität Tübingen 1963.

waschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert.

Jeweils 4 g Isomerengemisch, 2,5 g Aluminiumisopropylat, 40 ml Isopropylalkohol und 6 Tropfen Aceton wurden zuerst 74 Stunden und 30 Minuten, dann (da noch keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt war) weitere 218 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Während der Reaktion wurden täglich weitere 10 Tropfen Aceton zugesetzt.

Ausbeute: 2 g = 50 % der Theorie.

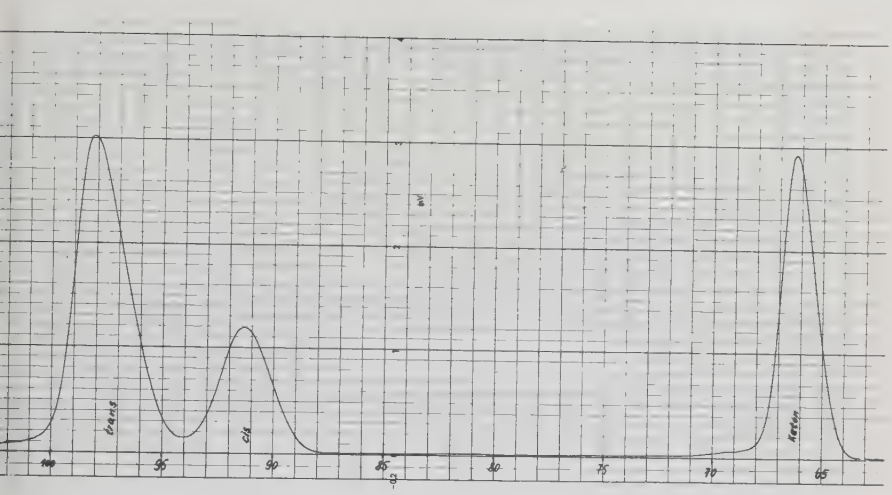
Gaschromatographische Analyse (s. S. 66)

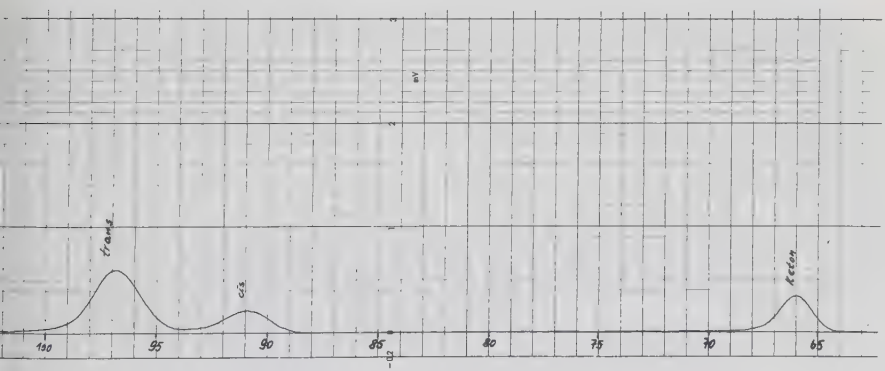
nach 74 Stunden 30 Minuten

Substanz	Keton	cis-Alkohol	trans-Alkohol
%-Gehalt I	-	84,9 %	15,1 %
%-Gehalt II	26,2 %	22,2 %	51,5 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)		30,2 %	69,8 %

nach 292 Stunden 30 Minuten

Substanz	Keton	cis-Alkohol	trans-Alkohol
%-Gehalt I	31,3 %	19,1 %	49,6 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)	-	27,8 %	72,2 %
%-Gehalt II	21,2 %	18,9 %	59,8 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)	-	24,0 %	76,0 %


trans
cis
Keton
100
95
90
85
80
75
70
65


trans
cis
Keton
100
95
90
85
80
75
70
65

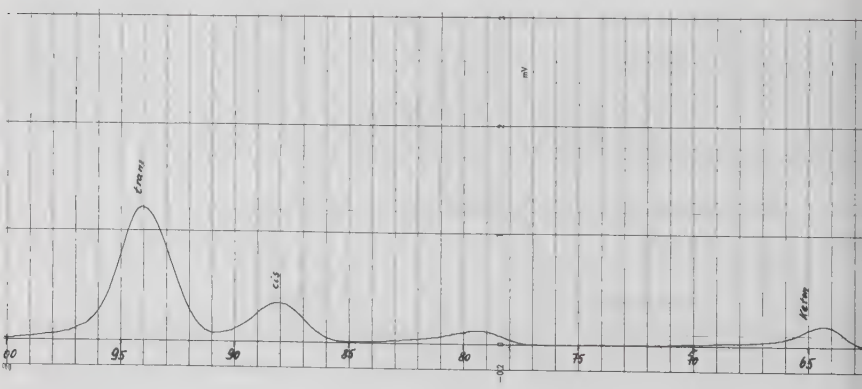
3. Gleichgewichtseinstellung mit Natrium in Paraffin[110)]

Die Gleichgewichtseinstellung wurde in Paraffinöl in der bei der Umlagerung mit Aluminiumisopropylat beschriebenen Apparatur ausgeführt.

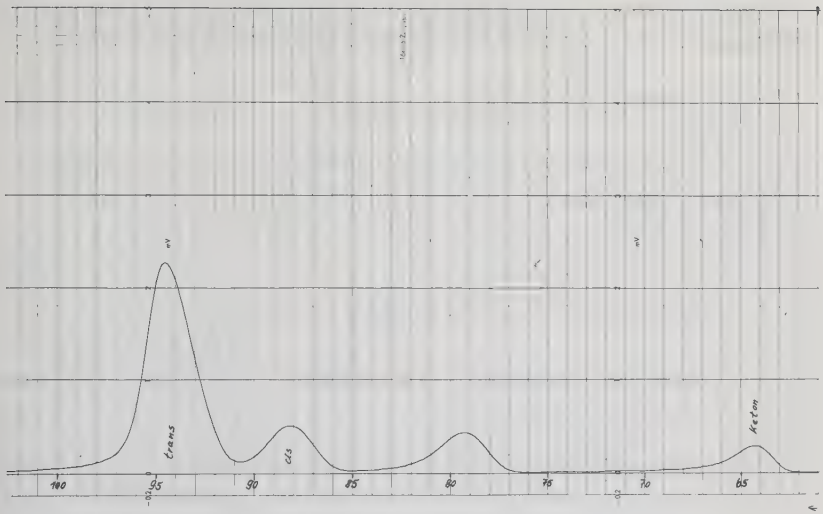
Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt.
Die Alkohole wurden dann aus dem Paraffinöl mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet.
Jeweils 5 g Isomerengemisch wurden mit 1 g Natrium in 50 ml Paraffinöl (reinst) auf 200° erhitzt. Die Reaktion wurde nach 74 Stunden und 30 Minuten abgebrochen, es wurde aufgearbeitet und analysiert.
Ausbeute: 3 g = 60 % der Theorie.

Gaschromatographische Analyse (s. S. 66)

Substanz	Keton	cis-Alkohol	trans-Alkohol
%-Gehalt I	12,3 %	18,1 %	69,6 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)		20,7 %	79,3 %
%-Gehalt II	8,9 %	16,2 %	74,9 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)		17,8 %	82,2 %



110) Vgl. W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 39 (195



4. Gleichgewichtseinstellung mit Raney-Nickel im Autoklaven

Die Isomerisierungen wurden in einem 2l-Schüttelautoklaven oder 1 l-Rührautoklaven in Methanol unter Wasserstoff von 20 - 30 at Druck ausgeführt.

5 g Isomerengemisch wurden in 200 ml Methanol gelöst und mit etwa 5 g Raney-Nickel versetzt. Dann wurde auf 180° erhitzt. Nach 126 Stunden wurde erstmals aufgearbeitet und analysiert und dann (da die Gleichgewichtseinstellung noch nicht erfolgt war) weitere 218 Stunden und 45 Minuten umgelagert.

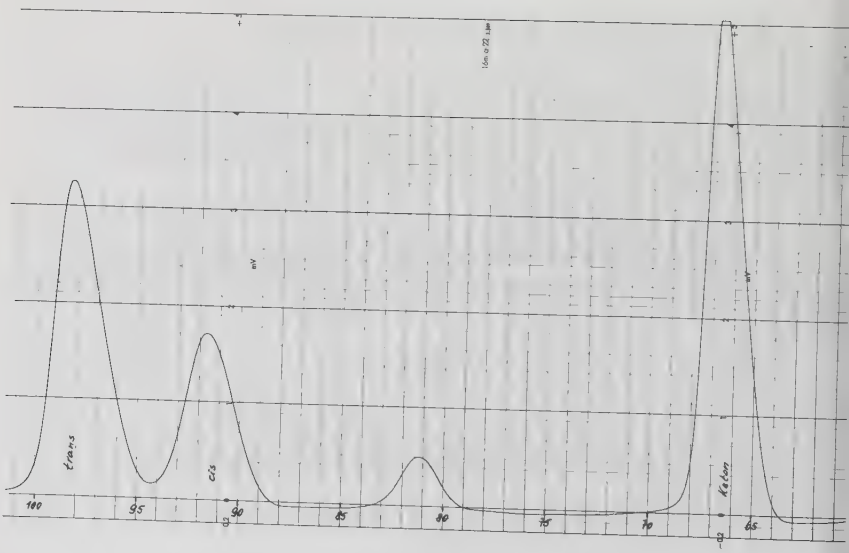
Ausbeute: 4,5 g = 90 % der Theorie.

Gaschromatographische Analyse (s. S. 66)

Substanz		Keton	nach 126 Stunden cis-Alkohol	trans-Alkohol
%-Gehalt	I	6,3 %	77,9 %	16,8 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)		-	82,4 %	17,6 %
%-Gehalt	II	23,4 %	26,9 %	49,7 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)		-	35,0 %	65,0 %

nach 344 Stunden 45 Minuten

Substanz		Keton	cis-Alkohol	trans-Alkohol
%-Gehalt	I	43,1 %	20,0 %	36,9 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)		-	35,1 %	64,9 %
%-Gehalt	II	42,7 %	19,6 %	37,7 %
davon (nur auf Alkohol bezogen)		-	34,6 %	65,4 %



IV. Abschnitt. Präparative Darstellung des reinen cis- und trans-1-Methyl-cycloheptanols(-2).

1. Gaschromatographische Trennung der Alkohole

Im Gaschromatographen PERKIN-ELMER Typ 116 konnte mit verschiedenen Säulen und Bedingungen keine Trennung der isomeren Alkohole erreicht werden (2 m K, 4 m K, 6 m K und 10 m K=Carbowax, Kapillarsäulen : 25 m Apiezonfett u. 50 m Polypropenglykol). Auch im BECKMAN-Gerät GC 2 konnte mit Carbowax- und Silikonsäulen keine Trennung erreicht werden.
Erst als im BECKMAN-Gerät eine 4 m Hyprosesäule und später im PERKIN-ELMER-Gerät eine 8 m Hyprosesäule zur Verfügung stand, wurde eine gaschromatographische Trennung der isomeren Alkohole erreicht und damit ein gutes Analysenverfahren gefunden.
Es wurde mit folgenden Bedingungen gearbeitet:
BECKMAN GC 2:
4 m Hyprose/100°/2, 8 at/E = 1 / Trägergas H_2/ Ret. zeit cis 51 - 54 und trans 58 - 60 Minuten.
PERKIN-ELMER Typ 116:
8 m Hyprose/160° / 2, 5 at/E = 2 / Trägergas He/ Ret. zeit cis 34 - 35 und trans 37 - 38 Minuten.

2. Reindarstellung der isomeren Alkohole durch Destillation von Alkoholgemischen über eine Drehbandkolonne

Es wurden die Reaktionsprodukte der Reduktion des Ketons mit Natrium und Äthanol (27 % cis, 73 % trans) einerseits und der katalytischen Reduktion mit Platinmohr in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure (83 % cis, 17 % trans) andererseits der Destillation unterworfen. Es wurde eine Drehbandkolonne der Firma Ernst HAAGE/Mülheim/Ruhr verwendet (Kolonnenlänge 100 cm, Trennleistung etwa 30 theoretischen Böden entsprechend). Es wurde bei einem Rücklaufverhältnis von etwa 1 : 100 und einem Durchsatz von etwa 1 g pro Stunde gearbeitet, so daß sich die De-

stillationen der eingesetzten Menge entsprechend jeweils über mehrere Tage hinzogen.

Die Fraktionen wurden zunächst mit einem Gaschromatographen der Fa. BECKMAN GC 2, später mit einem Gerät der Firma PERKIN-ELMER Typ 116 (wie oben angegeben) analysiert.

Die durch die erstmalige Destillation erhaltenen cis- und trans-reichen Fraktionen der einzelnen Reduktionen wurden zusammengegeben und erneut destilliert. Nach mehrmaliger Destillation konnten auf diese Weise ca. 18 g cis- und ebensoviel trans-Alkohol erhalten werden (gaschromatographisch rein). Als Beispiel möge olgende tabellarische Aufstellung der Daten der ersten Destillation der Reduktionsprodukte mit Natrium und Äthanol angesehen werden:

a) Reduktion mit Natrium und Äthanol

Ausgangsgemisch: 27 % cis-, 73 % trans-Alkohol (neben Keton).
Einsatz: 22 g.

Fraktion	Siedetemp. in Grad C.	Druck mm Hg	Menge in g	Gehalt in % an (nur auf Alkohol bez.) cis-ol	trans-ol	Keton	n_D^{20}
1	69°	11	1,8	-	-	+	1,4582
2	79	11	1,7	-	-	+	1,4645
3	80	11	2,0	63 %	37 %	+	1,4731
4	80	11	1,9	-	-	-	1,4739
5	81	11	2,2	-	-	-	1,4739
6	81	11	2,1	11 %	89 %	-	1,4729
7	82	11	1,8	5 %	95 %	-	1,4727
8	82	11	2,1	3 %	97 %	-	1,4725
9	82	11	2,0	-	100 %	-	1,4722
10	83	11	2,6	-	100 %	-	1,4722
11	wenig dunkler Rückstand						

Es wurden somit 4,6 g reiner trans-Alkohol erhalten.

Ein anderes Beispiel gibt die tabellarische Übersicht der Daten der ersten Destillation der Reduktionsprodukte mit Platinmohr in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure:

b) Reduktion mit Platinmohr in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure

Ausgangsgemisch: 83 % cis-, 17 % trans-Alkohol (neben Keton).
Einsatz: 27 g.

Fraktion	Siedetemp. in Grad C.	Druck mm Hg	Menge in g	Gehalt in % an (nur auf Alkohol bez.) cis-ol	trans-ol	Keton	n_D^{20}
1	70	12	1,4	-	-	+	1,4555
2	75	12	1,7	85 %	15 %	+	1,4605
3	80	12	1,2	-	-	+	1,4719
4	81	12	1,9	-	-	+	1,4732
5	81	12	2,8	97 %	3 %	+	1,4752
6	82	12	1,9	85 %	15 %	-	1,4750
7	82	12	2,4	80 %	20 %	-	1,4750
8	83	12	2,2	-	-	-	1,4750
9	84	12	1,9	-	-	-	1,4750
10	84	12	2,1	-	-	-	1,4752
11	84	12	2,0	-	-	-	1,4750
12	84	12	1,8	-	-	-	1,4750
13	85	12	1,2	65 %	35 %	-	1,4748
14		wenig dunkler Rückstand					

Die Fraktionen 5 - 11 wurden zusammengegeben und erneut der Destillation unterworfen, wobei dann ca. 2 g reiner cis-Alkohol erhalten wurden.

3. Reindarstellung der isomeren Alkohole über die 3-5-Dinitrobenzoate und die sauren Phthalate

Die Rohprodukte sämtlicher Reduktionen wurden in 3-5-Dinitrobenzoate übergeführt. Nach der ersten Umkristallisation zeigten sie folgende Schmelzpunkte:[x)]

Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion: 74 - 75°
Natrium, Alkohol-Reduktion: 86 - 87°
MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion: 84 - 85°
Platinmohr-Reduktion: 80 - 81°

x) mit laborüblichen Thermometern gemessen.

Nach sechsmaliger Umkristallisation aus Äthanol wurden folgende Schmelzpunkte erhalten:

	laborübl.	Therm. Anschütz
Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion :	85°	86,5°
Natrium, Alkohol-Reduktion :	97 - 98°	106°
MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion:	96 - 98°	105,5°
Platinmohr-Reduktion :	85°	92°

Der Mischschmelzpunkt der Dinitrobenzoate, der Natrium, Alkohol- und der Platinmohr-Reduktion lag bei 76 - 80°.

Außerdem wurde von den beiden unter III, 2. angegebenen Destillationen jeweils die 4. und die 9. Fraktion in die 3-5-Dinitrobenzoate übergeführt.

Na-Alkohol-Reduktion: 4. Frakt. 1,9 g 80°/11 mm n_D^{20} = 1,4739
9. Frakt. 2,0 g 82°/11 mm n_D^{20} = 1,4722

Pt-mohr-Reduktion: 4. Frakt. 1,9 g 81°/12 mm n_D^{20} = 1,4732
9. Frakt. 1,9 g 84°/12 mm n_D^{20} = 1,4750

a) Darstellung des 3-5-Dinitrobenzoats[111]

Eine Mischung von 1,26 g Alkohol, 2,30 g 3-5-Dinitrobenzoylchlorid und 2,0 g trockenem Pyridin wurde 30 Min. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Mischung abgekühlt und 10 ml einer 5 %igen Natriumbicarbonatlösung zugegeben. Während des Zugebens der Bicarbonatlösung befand sich das Gefäß mit der Mischung in einem Eisbad. Es wurde gerührt, bis das Derivat kristallin geworden war, dann wurde abfiltriert, mit etwas Natriumbicarbonatlösung, dann mit Wasser nachgewaschen. Anschließend wurde das Derivat auf einem Tonteller getrocknet. Es wurden 2,8 g Dinitrobenzoat erhalten = 87 % der Theorie.

111) E. MÖGLE, Diss. Universität Tübingen 1962.

b) Umkristallisation des 3-5-Dinitrobenzoats

Die 3-5-Dinitrobenzoate wurden mit der gerade zur Lösung erforderlichen Menge Petroläther (100 - 120°) versetzt, erhitzt, langsam abgekühlt und über eine Nutsche von der Mutterlauge abgetrennt.

1. Umkristallisation:[x)]

Na-Alkohol-Reduktion:	4. Frakt.	Schmp.	70 - 72°
	9. Frakt.	Schmp.	98 -100°
Platinmohr-Reduktion:	4. Frakt.	Schmp.	84 - 87°
	9. Frakt.	Schmp.	84 - 85°

Nach sieben Kristallisationen war bei der 9. Fraktion der Na-Alkohol-Reduktion und nach fünf Kristallisationen war bei der 4. Fraktion der Platinmohr-Reduktion Schmelzpunktkonstanz erreicht.

			laborübl. Therm.	Anschütz-thermometer
Na-Alkohol-Reduktion :	9. Frakt.	Schmp.	99 - 101°	106,5°
Platinmohr-Reduktion :	4. Frakt.	Schmp.	89 - 91°	93°

Es wurden aus 2,8 g Rohprodukt ca. 1,5 - 1,7 g eines gelblich perlmutterglänzenden, schuppenförmig kristallisierenden Dinitrobenzoats erhalten.

c) Verseifung des 3-5-Dinitrobenzoats

33 g der 3-5-Dinitrobenzoate (Schmp. trans 99 - 101° und Schmp. cis 89 - 91°) wurden 5 Stunden mit einer Lösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 150 ml Wasser und 150 ml Methanol unter Rühren und Rückfluß, wobei langsam ein Stickstoffstrom durchgeleitet wurde, verseift. Anschliessend wurde der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben und mit Petroläther (30 - 50°) ausgeäthert. Der Petroläther wurde über Natriumsulfat getrocknet und dann abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum über eine Kolonne destilliert.

Sdp. 81 - 83° / 12 mm Ausbeute: 9,5 g = 73,7 % der Theorie
8,0 g = 62,0 % der Theorie.

x) mit laborüblichen Thermometern gemessen.

Beide Alkohole waren durch Keton verunreinigt, wie durch die gaschromatographische Analyse nachgewiesen wurde.
Sie wurden einer Drehbanddestillation unterworfen und dabei rein erhalten.
Alkohol I 87°/14 mm $n_D^{20} = 1,4755$ (cis)
Alkohol II 90°/14 mm $n_D^{20} = 1,4722$ (trans)

d) Darstellung der sauren Phthalate[112)]

Es wurde die 5. (Platinmohr-Reduktion = I) und die 10. Fraktion (Na-Alkohol-Reduktion = II) der Drehbanddestillation (III, 2.) in das saure Phthalat übergeführt.
2,5 g Alkohol wurden zusammen mit 3,0 g Phthalsäureanhydrid (dieses entspricht einem Überschuß von 5 %) 5 Stunden unter Rühren am Rückfluß auf 100 - 105° erhitzt. Das Reaktionsgemisch war gelb gefärbt, roch jedoch nicht mehr nach Alkohol. Das zähflüssige Produkt wurde in kleinen Portionen zu einer überschüssigen 15 %igen Sodalösung gegeben. Gebildeter neutraler Ester wurde durch zweimalige Extraktion mit Äther aus der Lösung entfernt, anschließend der in der alkalischen Lösung verbliebene Äther im Vakuum abgezogen. Unter kräftigem Rühren wurde die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert und das angefallene saure Phthalat in Chloroform aufgenommen. Die wässerige Phase wurde zweimal mit wenig Chloroform extrahiert, das dann der Hauptmenge hinzugefügt wurde. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde der größte Teil des Chloroforms im schwachen Vakuum abdestilliert, der Rest im Vakuum abgezogen.
Die Rohprodukte zeigen folgenden Schmp.[x)] I = 86-87° II = 94-98°.
Ausbeute: 4,3 g = 79 % 4,1 g = 75,5 % der Theorie.

---

112) E. MÖGLE, Diss. Universität Tübingen 1962.
x) mit laborüblichen Thermometern gemessen.

e) Umkristallisation der sauren Phthalate

Zur Umkristallisation wurde eine Mischung von 9 Teilen Petroläther (100 - 120°) und 1 Teil Eisessig verwandt.
Nach vier Kristallisationen lag der konstante Schmp. des Derivates I bei 92,5° und nach drei des Derivates II bei 105°. Ausbeute: ca 2,1 g.

f) Verseifung der sauren Phthalate

20 g saures Phthalat wurden durch zwölfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rühren mit 20 %iger Kalilauge und unter Einleiten von Stickstoff verseift. Das Gemisch wurde einer H_2O-Dampfdestillation unterworfen, das Destillat unter Aussalzen mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet, der Äther langsam über einer Füllkörperkolonne und der Alkohol über eine kurze Vigreux-Kolonne im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 8,3 g Alkohol = 90 % der Theorie
8,0 g Alkohol = 86,7 % der Theorie.
Sdp. 82 - 85°/12 mm.
Beide Alkohole waren durch Keton verunreinigt, wie durch gaschromatographische Analyse nachgewiesen wurde. Sie wurden einer Drehbanddestillation unterworfen und dabei rein erhalten.

V. Abschnitt. Derivate, physikalische Eigenschaften und IR-Spektren der reinen Alkohole

1. Derivate der reinen Alkohole

a) 3-5-Dinitrobenzoate

cis: Schmp. 93°

Analyse : $C_{15}H_{18}O_6N_2$ Molekulargewicht : 322,33

4,623 mg : 0,361 cm^3 N_2 bei 22° und 745 mm

8,86 % N ber. 8,69 %

trans: Schmp. 106,5°

Analyse: $C_{15}H_{18}O_6N_2$ Molekulargewicht: 322,33

5,089 mg: 0,400 cm^3 N_2 bei 22° und 742 mm

8,88 % N ber. 8,69 %

b) Saure Phthalate

cis : Schmp. 92,5°

Analyse : $C_{16}H_{20}O_4$ Molekulargewicht : 276,34

1,915 mg : 4,90 mg CO_2 , 1,29 mg H_2O

69,83 % C ber. 69,54 % 7,54 % H ber. 7,30 %

trans: Schmp. 105°

Analyse : $C_{16}H_{20}O_4$ Molekulargewicht : 276,34

4,160 mg : 10,63 mg CO_2 2,82 mg H_2O

69,73 % C ber. 69,54 % 7,59 % H ber. 7,30 %

c) Phenylurethane[113)]

cis : Schmp. 51,5°

Analyse : $C_{15}H_{21}O_2N$ Molekulargewicht : 247,3

5,031 mg : 0,256 cm^3 N_2 bei 26° und 744 mm

5,70 % N ber. 5,66 %

113) NÄHER, Diss. Universität Tübingen 1958.

trans : Schmp. 69,5°

Analyse : $C_{15}H_{21}O_2N$ Molekulargewicht : 247,3

5,165 mg : 0,264 cm^3 N_2 bei 25° und 744 mm

5,73 % N ber. 5,66 %

d) p-Toluolsulfonate

cis : Schmp. 23 - 24° x)

Analyse : $C_{15}H_{22}O_3S$ Molekulargewicht : 282,4

6,573 mg : 2,29 cm^3 n/50 Jod

11,17 % S ber. 11,35 %

trans : Schmp. 28 - 29° x)

Analyse : $C_{15}H_{22}O_3S$ Molekulargewicht : 282,4

6,470 mg : 2,16 cm^3 n/50 Jod

10,70 % S ber. 11,35 %

Schwefelbestimmung nach BÜRGER-ZIMMERMANN.[114]

e) Analyse der Alkohole

cis : $C_8H_{16}O$ Molekulargewicht : 128,2

4,723 mg : 12,97 mg CO_2, 5,23 mg H_2O

74,94 % C ber. 74,94 % 12,39 % H ber. 12,58 %

trans : $C_8H_{16}O$ Molekulargewicht : 128,2

3,956 mg : 10,85 mg CO_2, 4,45 mg H_2O

74,85 % C ber. 74,94 % 12,59 % H ber. 12,58 %

x) mit laborüblichen Thermometern bestimmt.

114) K. BÜRGER, Z. Angew. Chem. 54, 479 (1941).

2. Physikalische Konstanten der reinen Alkohole

a) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten

Die DK wurden mit einem Dipolmeter Type DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen-Werkstätten GmbH. Weilheim/Obb. bestimmt.
Alkohol I wurde mit Zelle MFL 1/ms Nr. 2230,
Alkohol II wurde mit Zelle MFL 2/ms Nr. 2231 gemessen.
Es wurden jeweils 10 - 12 mal die Skalenteile abgelesen und daraus der Mittelwert berechnet. Diese Skalenteile ergaben dann auf der Eichkurve folgende DK

Alkohol I	5,165
Alkohol II	11,95.

b) Bestimmung der Viskositäten

Für die Untersuchung wurde ein Kapillarviskosimeter nach OSTWALD[115] verwendet.
Als Vorarbeit mußte die Kapillarkonstante der Viskosimeterkapillaren an Hand einer Eichsubstanz bekannter Viskosität[116] ermittelt werden. Dazu wurde eine 60 %ige Rohrzuckerlösung verwendet. Die Kapillarkonstante konnte nach genauen Dichtemessungen sowie Bestimmung der Auslaufzeiten der Rohrzuckerlösung nach der reduzierten Form der POISEUILLE-HAGENBACH-Gleichung: $c = \eta/dt$ errechnet werden, wobei c = Kapillarkonstante, d = Dichte und t = Auslaufzeit der Flüssigkeit in sec. ist. Die Eichung des Viskosimeters und die Messungen wurden bei 20^{o} durchgeführt. Dazu wurde die Dichte einer 60 %igen Rohrzuckerlösung in einem 2 ml-Pyknometer 5 mal gemessen (d_4^{20} = 1,28739).

Die Ermittlung der Auslaufzeit war etwas schwieriger, im Mittel wurden bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1722 sec. Abweichungen von

---

115) E. HAGEN, Poggendorfs Ann. 46, 437 (1839).
J.M.L. POISEUILLE, A.Ch.(3) 7, 50 (1843).

116) E.C. BINGHAM und R.F. JACKSON, J.Franklin Inst. 183, 229 (1917) u.a. (1920 II), 578.

± 4,2 sec. gemessen. Bei insgesamt 5 Messungen konnte eine Durchlaufzeit von 1722,8 sec. festgestellt werden. Die aus der Durchlaufzeit und der Dichte errechnete Kapillarkonstante $c_{(20^o)} = 0,02547$.

Berechnung der Viskositäten der reinen Alkohole:

Aus den Dichten und Durchlaufzeiten der Alkohole wurden die Viskositäten berechnet:

cis: $d_4^{20} = 0,94546$, $n_D^{20} = 1,4755$, $MR_D = 38,21$

Durchlaufzeit 1212,37 sec. (Mittel aus 8 Messungen)

daraus $\eta_{20^o} = 29,195$.

trans: $d_4^{20} = 0,93825$, $n_D^{20} = 1,4722$, $MR_D = 38,28$

Durchlaufzeit 2482,12 sec. (Mittel aus 5 Messungen)

daraus $\eta_{20^o} = 59,71$.

c) Geruch

cis: dumpf, süßlich.

trans: ähnlich dem Geruch des Cyclohexanols.

d) Vergleich der physikalischen Konstanten der 1-Methylcyclopentanole-, -hexanole- und -heptanole(-2)

Ring		Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D gef.	MR_D ber.	DK_{20}	η_{20} (cP.)
5[117]	cis	76°/54mm	0,93125	1,4520	28,96	29,23	10,2	15,4
	trans	84°/54mm	0,91857	1,4470	29,08	29,23	14,2	18,1
6[118]	cis	60,4°/12mm	0,93600	1,4653	33,74	33,85	8,85	18,08 (25°)
	trans	66,7°/12mm	0,92472	1,4616	33,92	33,85	16,75	37,13 (25°)
7	cis	87°/14mm	0,94546	1,4755	38,21	38,47	5,16	29,19
	trans	90°/14mm	0,93825	1,4722	38,28	38,47	11,95	59,71
Cyclo-heptanol		80-81°/12 mm	0,95650	1,4758	33,68	33,85	$8,27_5$	66,51

117) W. HÜCKEL und E. MÖGLE, Liebigs Ann. Chem. 649, 13 (1961).

118) W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958).

e) Vergleich der Derivate und physikalischen Konstanten mit denen von M. GODCHOT und G. CAUQUIL[119] gefundenen

	trans	cis
Sdp.	194°	191°
Dichte d_{15}	0,9422	0,9492
Brechungsindex n_D^{15}	1,4740	1,4762
Molekularrefraktion gefunden:	38,17	38,07
berechnet:	38,35	38,35
Viskosität	0,5083	0,4519
Phthalat Schmp.	98°	86°
Phenylurethan Schmp.	59 - 60°	40 - 41°
Sdp.	90°/14 mm	87°/14 mm
Dichte d_4^{20}	0,93825	0,94546
Brechungsindex n_D^{20}	1,4722	1,4755
Molekularrefraktion gefunden:	38,28	38,21
berechnet:	38,47	38,47
Viskosität (c.P.)	59,71	29,19
Dielektrizitätskonstante	11,95	5,16
Phthalat Schmp.	96 - 98°	84 - 86°
Phenylurethan Schmp.	64 - 66°	44 - 46°
3-5-Dinitrobenzoat Schmp.	100 - 101°	89 - 91°
p-Toluolsulfonat Schmp.	28 - 29°	23 - 24°

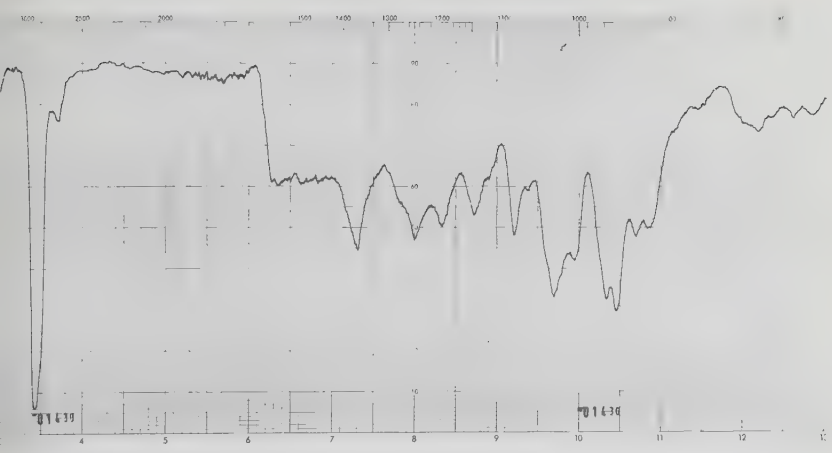
3. IR-Spektren der reinen Alkohole und des Cycloheptanols und der durch HCl beeinflußten Alkohole

Die IR-Spektren wurden mit einem BECKMAN-Spektrometer, Modell IR 4, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen.

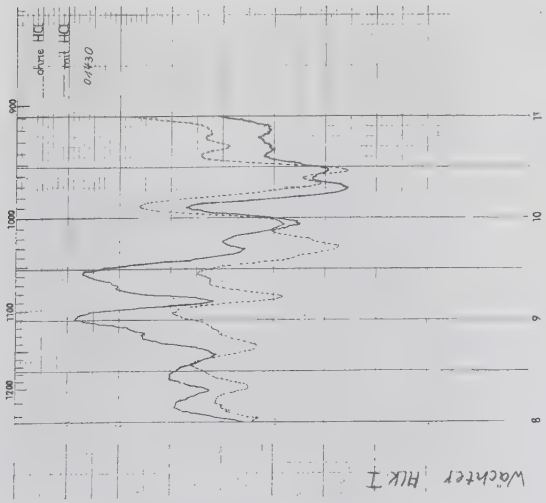
---

119) M. GODCHOT und G. CAUQUIL, C.R. hebd.Séances Acad.Sci. 190, 642 (1930).

a) cis

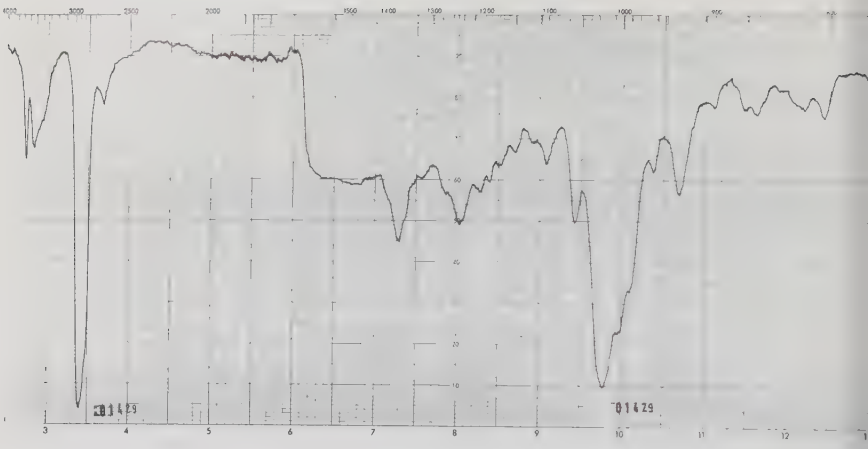


cis-1-Methylcycloheptanol(-2)
Einwaage 155 mg / 5 ml ; Schichtdicke 0,42$_2$ mm

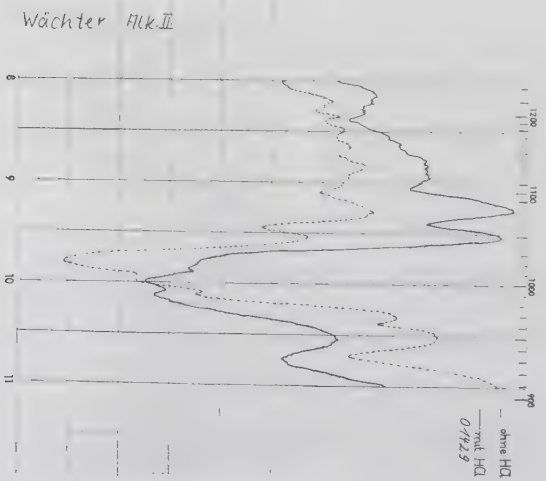


cis-1-Methylcycloheptanol(-2)
durch HCl beeinflußt
Einwaage 170 mg / 5 ml ; Schichtdicke 0,393 mm

b) trans

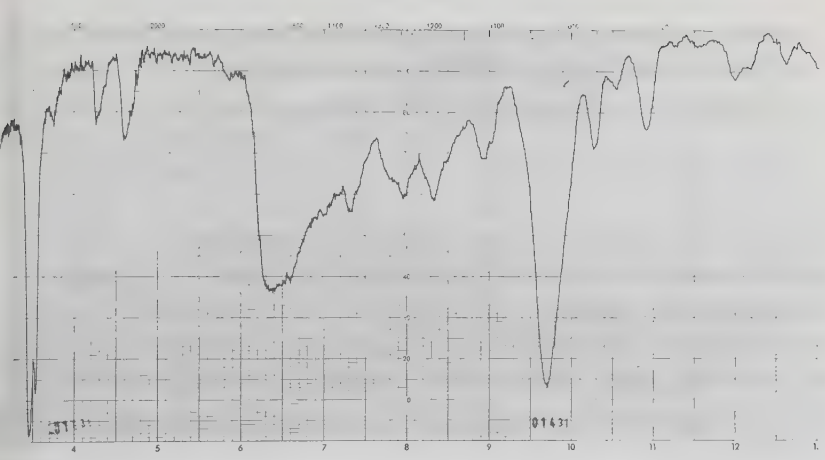


trans-1-Methylcycloheptanol(-2)
Einwaage 159 mg / 5 ml ; Schichtdicke 0,42$_2$ mm



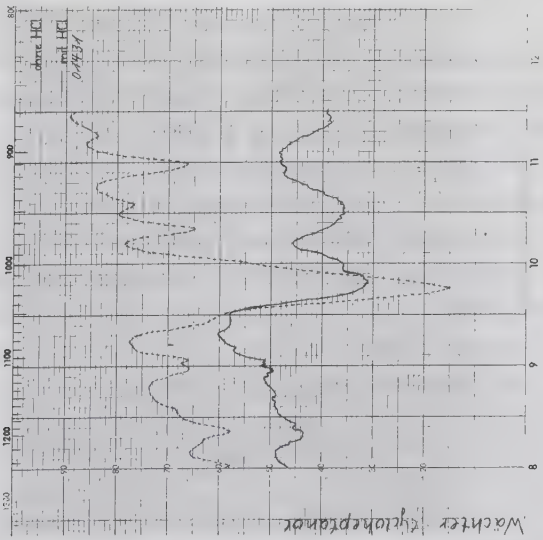
trans-1-Methylcycloheptanol(-2)
durch HCl beeinflußt
Einwaage 180 mg / 5 ml ; Schichtdicke 0,93$_3$ mm

c) Cycloheptanol



Cycloheptanol

Einwaage 139,47$_4$ mg / 5 ml ; Schichtdicke 0,39$_3$ mm



Cycloheptanol

durch HCl beeinflußt

Einwaage 129,13 mg / 5 ml ; Schichtdicke 0,39$_3$ mm

VI. Abschnitt. Alkoholyse der Toluolsulfonate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des Cycloheptanols

1. Darstellung der p-Toluolsulfonate

a) cis-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonat

2,8 g des reinen cis-Alkohols ($\frac{2}{100}$ x 1,1 Mol) wurden in 4,7 g Pyridin ($\frac{2}{100}$ x 3 Mol, über Ätzkali destilliert, Sdp. 115°) gelöst. Unter guter Kühlung wurden dann in Anteilen 2,8 g ($\frac{2}{100}$ x 1 Mol) p-Toluolsulfochlorid (Schmp. 68 - 69°) zugegeben. Es trat eine rotbraune Färbung auf. Nun wurde bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach kurzer Zeit begann das Pyridinhydrochlorid auszukristallisieren. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch unter Eiszugabe mit kalter verdünnter Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde nun so oft mit Bicarbonatlösung und Eiswasser gewaschen, bis kein Pyridingeruch mehr wahrnehmbar und neutrale Reaktion eingetreten war. Die Ätherlösung des Esters wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat (frisch geglüht) getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen. Der Ester fiel ölig an und konnte aus Petroläther (50 - 70°) in der Kältezelle (bei - 40°) kristallin erhalten werden. Es wurde abgesaugt und noch dreimal in der gleichen Weise umkristallisiert. Der Ester wurde im Lösungsmittel gehalten und hielt sich auf diese Weise wochenlang unzersetzt. Kurz vor der Weiterverarbeitung wurde abgesaugt und in einem Exsiccator, der mit Paraffinschnitzeln und Silikagel beschickt war, durch halbstündiges Evakuieren getrocknet. Der Ester wurde dann noch einen weiteren Tag im Exsiccator aufbewahrt, so daß er völlig petrolätherfrei war.
Ausbeute: 5 g = 88,5 % der Theorie (auf 2/100 Mol bezogen).
Schmelzpunkt : 23 - 24°.

b) trans-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonat

Es wurden dieselben Mengen wie beim cis-Alkohol eingesetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet.
Ausbeute: 5,2 g = 92 % der Theorie (auf 2/100 Mol bezogen).
Schmelzpunkt : 28 - 29°.

c) Cycloheptanol-p-Toluolsulfonat

Auch hier wurde nach derselben Vorschrift gearbeitet. Es wurden folgende Mengen verwendet : 6,2 g Alkohol (5/100 x 1,1 Mol) wurden in 11,8 g Pyridin (5/100 x 3 Mol) gelöst und 9,5 g (5/100 x 1 Mol) p-Toluolsulfochlorid zugegeben.
Ausbeute : 12 g = 89,5 % der Theorie.
Es konnte kein Schmelzpunkt angegeben werden, da das Toluolsulfonat nur in der Kältezelle (bei - 40°) erstarrte und beim Arbeiten im Kälteraum sofort flüssig wurde. Es wurde deshalb ohne weitere Reinigung verwendet.
Analyse : $C_{14}H_{20}O_3S$ Molekulargewicht : 268,376
3,807 mg : 1,42 cm^3 Jod
11,96 % S ber. 11,95 %.

2. Kinetik der Alkoholyse der p-Toluolsulfonate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des Cycloheptanols

a) Meßtechnik

Eine auf einer Analysenwaage genau abgewogene Menge der reinen Toluolsulfonate wurde in einem 100 ml oder 250 ml fassenden Meßkolben in wasserfreiem Alkohol (Äthanol, Methanol oder Isopropylalkohol) gelöst. Diese Lösung wurde auf 9 bzw. 23 Ampullen verteilt, um 2 Meßreihen gleichzeitig durchführen zu können. Es wurden nicht alle Meßergebnisse angegeben, da durch Haarrisse in verschiedenen Ampullen und durch Titrierfehler, die das Gerät verursachte, sowie durch Fehler, die durch zu hohen Carbonatgehalt verursacht wurden, zu ungenaue Meßergebnisse erhalten worden wären. Die Ampullen wurden nach dem Zuschmelzen zur Zeit t = 0 in einen Thermostaten eingebracht, dessen Temperatur von der gewünschten Meßtemperatur $\pm$ 0,1° abwich. Die Zeit zwischen Herstellung der Lösung und dem Einsetzen der Ampullen in den Thermostaten betrug ca. 20 - 30 Min. und wurde nicht berück-

sichtigt, da während dieser Zeit und bei Zimmertemperatur kaum meßbare Umsetzung eintrat. Nach bestimmten Zeiten wurde eine Ampulle geöffnet und zur Bestimmung der Gesamtreaktion und der Teilreaktion zum ungesättigten Kohlenwasserstoff je 5 ml entnommen.

Bestimmung der Gesamtreaktion:

In 5 ml der Reaktionslösung wurde die bei der Solvolyse entstandene p-Toluolsulfonsäure durch potentiometrische Titration mit n/50 Natronlauge (wässerig methanolisch 1+1) bestimmt.

Bestimmung der gebildeten Cycloolefine:

Nach der Bestimmung der Gesamtreaktion wurden mit weiteren 5 ml der noch vorhandenen Reaktionslösung eine KAUFMANN-Titration[120] unter Verwendung eines Bromüberschusses (etwa 20 %) durchgeführt. Die mit der KAUFMANN-Lösung versetzten 5 ml Reaktionslösung wurden 10 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Nach Zusatz von 10 ml 10 %iger Kaliumjodidlösung und Verdünnen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Parallel dazu wurde jeweils eine Blindprobe mit 5 ml des zum Verdünnen verwendeten Alkohols durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß sich der Titer der KAUFMANN-Lösung im Laufe eines Tages merklich veränderte.

b) Berechnung

Berechnung des Umsatzes

Aus der Einwaage, dem Verhältnis der Gesamtmenge des Lösungsmittels zu vorgelegter Menge und aus dem Faktor der Lauge, wurde der theoretische Verbrauch in cm^3 n/50 Natronlauge bei vollständiger Verseifung des Esters berechnet. Der prozentuale Umsatz zur Zeit t ergibt sich nun aus dem Quotienten aus Verbrauch an Lauge (in cm^3 x 100) zur Zeit t und aus dem theoretischen Verbrauch.

1 cm^3 n/50 Natronlauge entspricht beim 1-Methylcycloheptanol(-2) = 5,648 mg p-Toluolsulfonat (MG 282,41), beim Cycloheptanol = 5,367 mg p-Toluolsulfonat (MG 268,376).

120) H.P. KAUFMANN, Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie, Berlin 1935, S.23.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k

Es handelt sich bei der Solvolyse um eine pseudomonomolekulare Reaktion, die dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion folgt. Somit gilt zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten :

$$-\frac{dy}{dt} = k \cdot y$$

Durch Integrieren und Umformen erhält man die Gleichung in der zur Berechnung der Intervallkonstanten geeigneten Form :

$$k_i = \frac{2,303\ (\log y_1 - \log y_2)}{t_2 - t_1} \quad (\sec^{-1})$$

wobei

y_1 = Konzentration des nicht umgesetzten Esters zur Zeit t_1 (= Einwaage - umgesetzter Ester zur Zeit t_1 in Mol/1).

y_2 = Konzentration des nicht umgesetzten Esters zur Zeit t_2 (= Einwaage - umgesetzter Erster zur Zeit t_2 in Mol/1).

Durch Bildung des arithmetischen Mittelwerts läßt sich aus den Intervallkonstanten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k errechnen.

Der bei den Intervallkonstanten angegebene mittlere Fehler wurde nach folgender Gleichung ermittelt :

$$F_m = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (f)^2}{n\,(n-1)}}$$

f = Abweichung der Intervallkonstanten von ihrem Mittelwert

n = Anzahl der Intervallkonstanten.

Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie q läßt sich auf Grund der von ARRHENIUS aufgestellten Gleichung

$$\log k = H - \frac{q}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus zwei verschiedenen Temperaturen berechnen.

$$q = \frac{4,56\ (\log k_2 - \log k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

Berechnung der Halbwertszeit

Die Solvolyse folgt dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion. Somit gilt für die Halbwertszeit :

$$k \cdot t = \ln \frac{a}{a-x}$$

daraus erhält man durch Umformen

$$\frac{t}{2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,6931}{k}$$

wobei t in sec. erhalten wird.

Berechnung des Anteils an ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Bei der Alkoholyse von 1 Mol Toluolsulfonat kann aus diesem 1 Mol Cycloolefin entstehen. Somit sind 20 cm^3 n/10 Bromlösung und damit auch 20 cm^3 n/10 Thiosulfatlösung 1 Millimol Toluolsulfonat äquivalent. Der theoretische Verbrauch an n/10 Bromlösung berechnet sich bei vollständiger Umsetzung des Esters zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff nach der Gleichung :

$$(cm^3)\ x = \frac{\text{Einwaage (in mg / 5 } cm^3)}{\text{Menge Toluolsulfonat in mg, = 1 } cm^3\ Br_2 \text{ Lös. äq.}}$$

Außer den Absolutwerten (in %) der bei der Solvolyse entstandenen Cycloolefinmengen wurden die Relativwerte (in %) der Cycloolefinbildung, bezogen auf den Gesamtumsatz, berechnet und in der Tabelle angegeben.

c) Meßreihen

Alkoholyse des Toluolsulfonats des Cycloheptanols in Methanol bei 30°

Einwaage : 510,0 mg Toluolsulfonat auf 100 ml Methanol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
72	3,30	12,94	0.21854-2	-
179	6,24	24,47	0.15700-2	22,1
294	8,61	33,76	0.10003-2	19,0
382	10,16	39,84	0.05805-2	18,3
507	11,93	46,78	0.00475-2	16,4
675	14,50	56,86	0.91360-3	19,4
820	16,18	63,45	0.84148-3	19,1
1093	18,71	73,37	0.70492-3	19,2

Halbwertszeit : ca. 608 Minuten $\quad k_i = (19,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
72	8,12	1,05
179	8,60	2,10
294	12,47	4,21
382	10,56	4,21
507	13,50	6,31
675	--	--
820	11,61	7,37
1093	11,47	8,42

Alkoholyse des Toluolsulfonats des Cycloheptanols in Äthanol bei 30°

Einwaage : 594, 9 mg Toluolsulfonat auf 250 ml Äthanol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
204	1, 53	14, 30	0. 83461-3	--
443	2, 26	21, 12	0. 79844-3	5, 8
690	2, 99	27, 95	0. 75899-3	6, 1
1325	4, 97	46, 46	0. 62992-3	7, 8
1860	5, 89	55, 06	0. 55388-3	5, 5
2913	7, 29	68, 14	0. 40381-3	5, 5
3482	8, 03	75, 06	0. 30298-3	6, 8
3984	8, 47	79, 17	0. 22063-3	6, 3
4699	9, 07	84, 78	0. 08234-3	7, 4

Halbwertszeit : ca. 1805 Minuten $k_i = (6, 4 \pm 0, 3) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
204	8, 78	1, 25
443	11, 87	2, 50
690	17, 93	5, 02
1325	16, 19	7, 53
1860	18, 21	10, 04
2913	18, 39	12, 54
3482	16, 77	12, 54
3984	17, 43	13, 80
4699	17, 74	15, 05

Alkoholyse des Toluolsulfonats des Cycloheptanols in Äthanol bei 40°

Einwaage : 594,9 mg Toluolsulfonat auf 250 ml Äthanol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
162	2,81	26,27	0.76938-3	--
282	3,73	34,87	0.71559-3	17,2
398	4,54	42,44	0.66191-3	17,8
698	6,36	59,45	0.50934-3	19,5
1127	8,14	76,09	0.28012-3	20,5
1796	9,54	89,17	0.93500-4	19,8
2325	10,14	94,78	0.67852-4	18,6
2863	10,35	96,75	0.40824-4	19,3

Halbwertszeit : ca. 605 Minuten $\quad k_i = (19,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
162	--	--
282	14,40	5,02
398	17,74	7,53
698	21,09	12,54
1127	23,08	17,56
1796	19,69	17,56
2325	18,54	17,56
2863	15,55	20,07

Aus den obigen zwei Meßreihen folgt eine Aktivierungsenergie $q_{30/40^0}$: 20,5 kcal.

Alkoholyse des Toluolsulfonats des Cycloheptanols in Isopropylalkohol bei 30°

Einwaage : 670,9 mg Toluolsulfonat auf 250 ml Isopropylalkohol. Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
254	1,17	8,72	0.96033-3	--
830	1,85	13,79	0.93531-3	1,7
1347	2,65	19,75	0.90439-3	2,3
1644	3,04	22,66	0.88835-3	2,1
2948	4,50	33,54	0.82223-3	1,9
3874	5,66	42,18	0.76200-3	2,5
6611	7,72	57,53	0.62808-3	1,9
8065	8,59	64,02	0.55582-3	1,9

Halbwertszeit : ca. 5776 Minuten $\quad k_i = (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
254	91,79	8,00
830	86,78	12,00
1347	80,99	16,00
1644	88,26	20,00
2948	83,38	28,00
3874	85,35	36,00
6611	93,88	54,00
8065	96,83	62,00

Alkoholyse des Toluolsulfonats des Cycloheptanols in Isopropylalkohol bei 40°

Einwaage : 670,9 mg Toluolsulfonat auf 250 ml Isopropylalkohol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
246	1,87	13,93	0.93475-3	--
712	3,79	28,24	0.85582-3	6,5
962	4,63	34,50	0.81611-3	6,1
1363	5,85	43,60	0.75143-3	6,2
2240	7,92	59,02	0.61236-3	6,5
2803	9,04	67,37	0.51308-3	6,8
3600	10,13	75,49	0.38846-3	6,0
5468	11,24	83,77	0.08672-3	6,2

Halbwertszeit : ca. 1834 Minuten $\quad k_i = (6,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
246	86,06	12,00
712	85,00	24,00
962	81,13	28,00
1363	91,79	40,00
2240	84,70	50,00
2803	83,09	56,00
3600	84,73	64,00
5468	81,16	68,00

Aus den obigen zwei Meßreihen folgt eine Aktivierungsenergie
q 30/40° : 21,5 kcal.

Alkoholyse des Toluolsulfonats des cis-Alkohols in Äthanol bei 30°

Einwaage : 939,07 mg Toluolsulfonat auf 250 ml Äthanol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
70	2,07	10,99	0.07335-2	--
190	3,67	19,64	0.02890-2	14,2
250	4,23	22,55	0.01293-2	10,2
400	5,85	33,14	0.96190-3	13,0
560	7,30	38,87	0.91014-3	12,4
702	8,82	46,95	0.84856-3	16,6
762	9,36	49,86	0.82406-3	15,7
1144	12,24	65,18	0.66567-3	16,0
1239	12,79	68,10	0.62778-3	15,3

Halbwertszeit : ca. 813 Minuten $\quad k_i = (14,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
70	34,19	3,76
190	30,61	6,01
250	33,33	7,52
400	33,80	10,52
560	30,94	12,03
702	32,02	15,03
762	36,18	18,04
1144	36,90	24,06
1239	38,64	26,31

Alkoholyse des Toluolsulfonats des cis-Alkohols in Äthanol bei 40°

Einwaage : 939,07 mg Toluolsulfonat auf 250 ml Äthanol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
45	2,89	15,39	0.05130-2	--
104	5,14	27,37	0.98498-3	43,1
162	7,14	38,01	0.91614-3	45,5
280	10,02	53,33	0.79281-3	40,1
380	11,96	63,69	0.68386-3	41,8
402	12,32	65,60	0.66030-3	41,1
530	13,98	74,45	0.53071-3	38,9
642	15,13	80,57	0.41212-3	40,6
725	15,82	84,26	0.32077-3	42,2
936	16,98	90,43	0.10449-3	39,3
1320	18,11	96,45	0.67210-4	43,3

Halbwertszeit : ca. 278 Minuten $\quad k_i = (41,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
45	48,84	7,52
104	32,95	9,02
162	33,61	12,78
280	31,00	16,54
380	37,76	24,06
402	43,54	28,57
530	42,39	31,57
642	41,04	33,08
725	44,60	37,59
936	43,22	39,09
1320	41,30	39,84

Aus den obigen 2 Meßreihen folgt eine Aktivierungsenergie q 30/40° : 20,2 kcal.

Alkoholyse des Toluolsulfonats des trans-Alkohols in Äthanol bei 30°

Einwaage : 759,02 mg Toluolsulfonat auf 250 ml Äthanol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
85	1,36	8,95	0.99074-3	--
198	2,10	13,86	0.96661-3	8,2
293	2,17	14,30	0.96440-3	8,9
408	2,85	18,78	0.94111-3	7,8
614	3,93	25,89	0.90129-3	7,4
1050	5,86	38,61	0.81948-3	7,2
1133	6,19	40,81	0.80366-3	7,3
2092	9,43	62,13	0.60970-3	7,8
2642	10,76	70,91	0.49513-3	8,0

Halbwertszeit : ca. 1481 Minuten $\quad k_i = (7,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
85	20,78	1,86
198	20,12	2,79
293	19,50	2,79
408	19,81	3,72
614	17,96	4,65
1050	16,86	6,51
1133	22,79	9,30
2092	26,94	16,74
2642	18,36	13,02

Alkoholyse des Toluolsulfonats des trans-Alkohols in Äthanol bei 40°

Einwaage : 554,96 mg Toluolsulfonat auf 100 ml Äthanol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
190	5,87	21,16	0.19005-2	--
256	7,82	28,16	0.14981-2	23,4
270	8,15	29,36	0.14243-2	20,2
320	9,23	33,44	0.11661-2	19,8
400	11,34	40,87	0.06517-2	24,7
580	14,67	52,94	0.96605-3	21,1
717	16,93	61,00	0.88434-3	22,9

Halbwertszeit : ca. 525 Minuten $\quad k_i = (22,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
190	19,22	4,07
256	21,68	6,11
270	22,52	6,61
320	24,34	8,14
400	26,14	10,69
580	22,11	11,70
717	20,02	12,21

Aus den obigen zwei Meßreihen folgt eine Aktivierungsenergie $q\ 30/40^0$: 19,6 kcal.

Alkoholyse des Toluolsulfonats des trans-Alkohols in Methanol bei 30°

Einwaage : 192,36 mg Toluolsulfonat auf 100 ml Methanol.
Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz / 5 ml in mg	Umsatz %	log y	$k_i \cdot 10^6$ (sec^{-1})
55	0,96	9,97	0.78767-3	--
125	1,86	19,39	0.73965-3	26,3
239	3,06	31,85	0.66671-3	24,5
290	3,48	36,15	0.63839-3	21,4
668	6,05	62,88	0.40278-3	23,9
1139	7,83	81,44	0.10175-3	24,6

Halbwertszeit : ca. 479 Minuten $k_i = (24,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit	% KW bezogen auf Gesamtumsatz (rel.)	Umsatz KW (abs.) in %
55	--	--
125	22,71	4,40
239	23,04	7,34
290	24,36	8,80
668	23,34	14,68
1139	23,43	19,08

d) Vergleichende Übersicht über die Alkoholysen der Toluolsulfonate des cis- und des trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des Cycloheptanols

Alkohol	Lösungsmittel	Temp.	$k_i = x \cdot 10^{-6}$ (sec^{-1})	Akt. energie	% KW (rel.)
Cycloheptanol	Methanol	30°	(19,0 ± 0,6)	--	10,90
Cycloheptanol	Isopropanol	30°	(2,0 ± 0,1)	21,5	88,40
Cycloheptanol	Isopropanol	40°	(6,3 ± 0,1)		84,70
Cycloheptanol	Äthanol	30°	(6,4 ± 0,3)	20,5	15,92
Cycloheptanol	Äthanol	40°	(19,1 ± 0,5)		18,58
cis	Äthanol	30°	(14,2 ± 0,8)	20,2	34,06
cis	Äthanol	40°	(41,6 ± 0,6)		40,29
trans	Äthanol	30°	(7,8 ± 0,2)	19,56	20,34
trans	Äthanol	40°	(22,0 ± 0,8)		22,29
trans	Methanol	30°	(24,1 ± 0,8)	--	23,37

3. Methanolyse unter Zusatz von Calciumcarbonat im Großansatz

Als Lösungsmittel diente wasserfreies Methanol (geprüft mit Bleitetraacetat). Das Calciumcarbonat (MERCK) wurde vor seiner Verwendung 5 Stunden lang bei 120° getrocknet. Der Reaktionskolben befand sich in einem auf 50° ± 0,1 erwärmten Thermostaten und war mit einem Rückflußkühler (Calciumchloridrohr) und einem Rührer versehen. Nach etwas mehr als 40 Halbwertszeiten wurde die Reaktion unterbrochen und die entstandenen Produkte aufgearbeitet.

Als Halbwertszeiten wurde für die Methanolyse jeweils etwa ein Drittel der bei der Äthanolyse errechneten Halbwertszeiten angenommen. Ein weiteres Drittel wurde für die Erhöhung der Temperatur um +10° angenommen. Die Halbwertszeit ließ sich also aus dem Quotienten aus der Halbwertszeit in Äthanol bei 40° und dem Faktor 9 errechnen.

Das nach beendeter Reaktion durch Filtrieren abgetrennte Calciumcarbonat wurde mit Methanol und Petroläther (Sdp. 30 - 50°) nachgewaschen, die Reaktionslösung auf das Doppelte mit Wasser verdünnt und anschliessend die Lösung etwa 5 mal mit insgesamt ca. 1 l Petroläther (Sdp. 30 - 50°) extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nun wurde der Petroläther über zwei übereinander gebaute Vigreux-Kolonnen (ca. 80 cm) mit Kühlfinger langsam abdestilliert.

Es wurde bis auf 15 ml eingeengt und dann die Solvolyseprodukte gaschromatographisch analysiert.

Die einzelnen Bestandteile wurden je nach Konzentration aus den einzelnen Solvolyseprodukten im Gaschromatographen (PERKIN-ELMER, Typ 116) präparativ herausgeschnitten, in Schwefelkohlenstoff aufgefangen und anschließend ein IR-Spektrum von den erhaltenen Fraktionen aufgenommen.

Durch Vergleich mit den IR-Spektren der reinen Vergleichssubstanzen konnten die Solvolyseprodukte eindeutig identifiziert werden. Wo die Konzentration für das präparative Arbeiten zu gering war, wurde lediglich gaschromatographisch analysiert und durch Vergleich mit den Retentionszeiten die Identität sichergestellt.

Mit der gaschromatographischen Vollanalyse der Reaktionsprodukte der Methanolyse der 1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonate konnten die Verhältnisse der Methyläther untereinander, der Cycloolefine untereinander sowie das Gesamtverhältnis Methyläther : Cycloolefin bestimmt werden.

a) Methanolyse des cis-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonats

4,81 g p-Toluolsulfonat des cis-1-Methylcycloheptanols(-2) wurden in 350 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 5 g Calciumcarbonat versetzt.

Reaktionstemperatur : $50^{\circ} \pm 0,1$

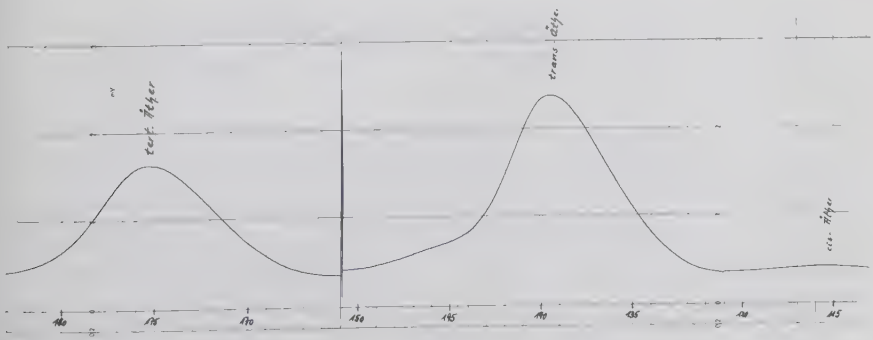
Reaktionsdauer : 20 Stunden

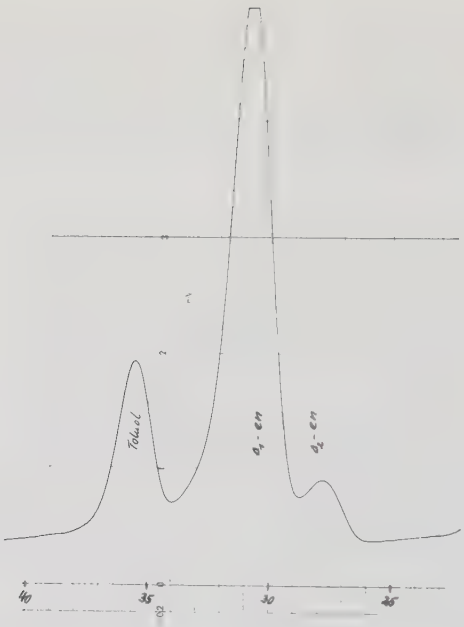
Gaschromatographische Analyse :

PERKIN-ELMER Typ 116 12 m Hyprose / 2,5 at / E = 2 / 80° / Trägergas He

cis-Großansatz

	Methylcyclohepten		Toluol	Methyläther		
Substanz	Δ2-en	Δ1-en		cis-	trans-	tert. Äther
Ret. zeit in min.	27 - 28	30 - 31	35 - 36	115	139-140	175-176
%-Gehalt	2,2 %	26,6 %	7,6 %	1,0 %	37,2 %	25,4 %
davon Cycloolefine	7,6 %	92,4 %				
davon Äther				1,6 %	58,5 %	39,9 %
Cycloolefin : Äther	31,2		:		68,8	





b) Methanolyse des trans-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonats

6,6 g p-Toluolsulfonat des trans-1-Methylcycloheptanols(-2) wurden in 350 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 5 g Calciumcarbonat versetzt.

Reaktionstemperatur : 50° - 0,1

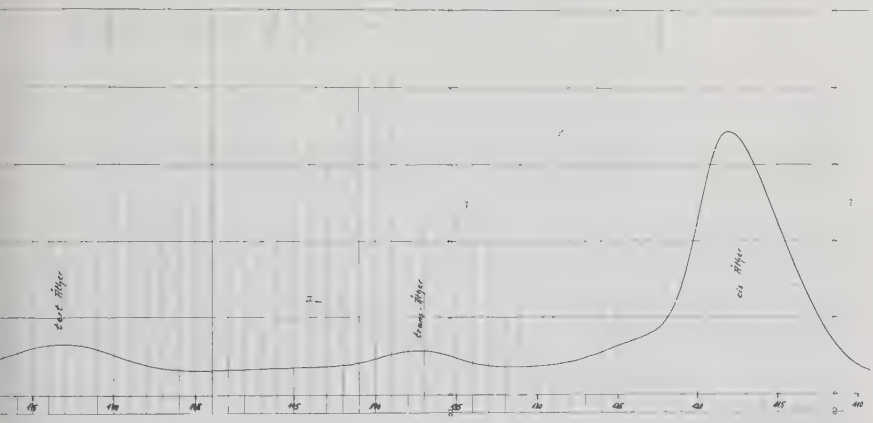
Reaktionsdauer : 43,5 Stunden

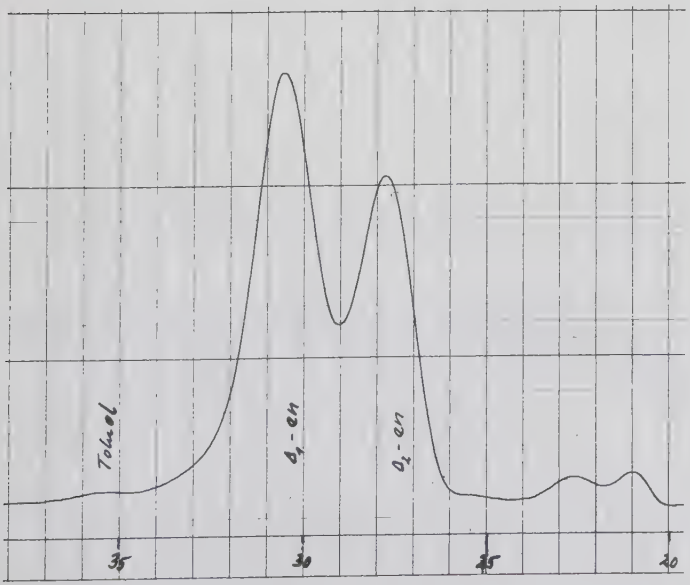
Gaschromatographische Analyse :

PERKIN-ELMER Typ 116 12 m Hyprose / 2,5 at / E = 2 / 80° Trägergas He

trans-Großansatz :

	Methylcyclohepten		Toluol	Methyläther		
Substanz	Δ_2-en	Δ_1-en		cis-	trans-	tert. Äther
Ret. zeit in min.	27 - 28	30 - 31	35-36	117	136-137	172
%-Gehalt	10,5 %	16,8 %	0,6 %	62,1%	3,4 %	6,6 %
davon Cycloolefine	38,5 %	61,5 %				
davon Äther				86,1%	4,7 %	9,2 %
Cycloolefin : Äther	27,5		:		72,5	


cis ftyer
trans. ftyer


Toluol
Δ1 - en
Δ2 - en
35
30
25
20

VII. Abschnitt. Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure aus dem cis- und trans-1-Methylcycloheptanol(-2)-p-Toluolsulfonat mit Natriumisopropylat

4 g Natrium wurden unter Rühren und Erwärmen in 60 ml wasserfreiem Isopropanol innerhalb von 2 Stunden gelöst. Dazu wurden 3 g reines Tosylat gegeben und 65 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde mit etwa 500 ml Wasser verdünnt und die alkoholische Lösung 8 mal mit Petroläther (30 - 50°) extrahiert, die vereinigten Petrolätherauszüge wurden mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und danach über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen des Lösungsmittels auf etwa 10 ml wurde gaschromatographisch analysiert.

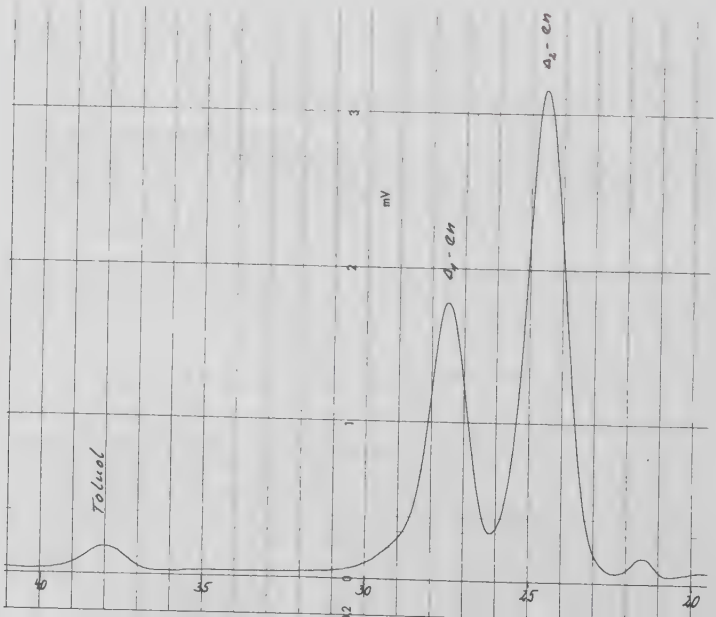
Gaschromatographische Analyse der Isopropylatspaltung

PERKIN-ELMER Typ 116 10 m K_{1500}/2,5 at / E = 4 / 80° Trägergas He

a) cis-Tosylat

Substanz	Δ_2-en	Δ_1-en	Toluol
Ret. zeit	24,7 Min.	27,5 Min.	38 Min.
%-Gehalt KWS	60,9 %	35,9 %	3,2 %

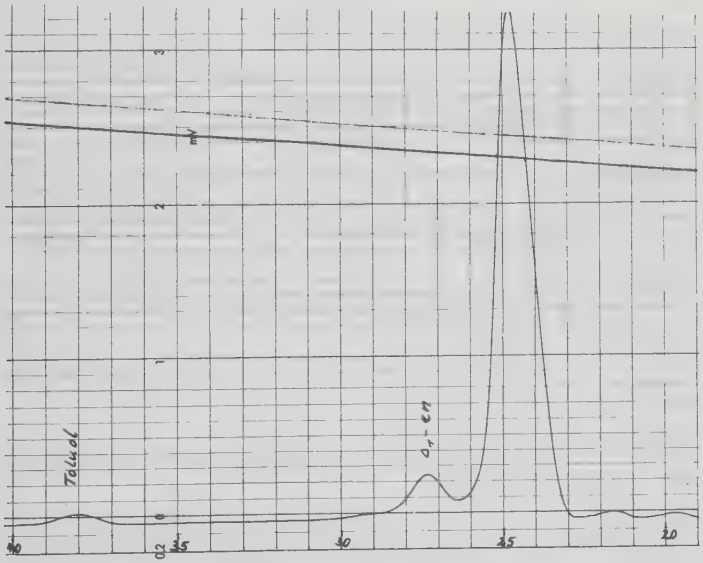
$\Delta_2 : \Delta_1$ = 62,9 : 37,1



b) trans-Tosylat

Substanz	Δ_2-en	Δ_1-en	Toluol
Ret. zeit	24,7 Min.	27,5 Min.	38 Min.
%-Gehalt KWS	90,0 %	8,6 %	1,4 %

$\Delta_2 : \Delta_1$ = 91,2 : 8,7



Gaschromatographische volle Analyse der Isopropylatspaltung

RUBARTH & Co. 6 m K / 0,2 at / E = 160 mV/ Trägergas H_2 jeweils 2 ml.

Die Kohlenwasserstoffe und die Alkohole konnten bei den angegebenen Bedingungen nicht getrennt werden; jedoch konnte das Alkoholgemisch des cis-Tosylats präparativ geschnitten werden und ergab durch Vergleich der IR-Spektren reinen cis-Alkohol.

a) cis-Tosylat

Substanz	KWS	cis-Äther ?	trans-Äther ?	cis-Alkohol
Ret. zeit	15 Min.	32 Min.	42 Min.	72 Min.
%-Gehalt	61, 5 %	3, 2 %	7, 5 %	27, 8 %

b) trans-Tosylat

Substanz	KWS	cis-Äther ?	trans-Äther ?	trans-Alkohol
Ret. zeit	14-15 Min.	29 Min.	45 Min.	72 Min.
%-Gehalt	73, 7 %	13, 1 %	3, 9 %	9, 3 %

Damit ergibt sich für die Gesamtreaktion folgendes Bild :

a) cis-Tosylat

Substanz	Cycloolefine Δ_2	Cycloolefine Δ_1	Toluol	Äther ? cis	Äther ? trans	Alkohol
%-Gehalt	37, 4	22, 1	2, 0	3, 2	7, 5	27, 8

Cycloolefin : Äther $84,7_5 : 15,2_4$

b) trans-Tosylat

Substanz	Cycloolefine Δ_2	Cycloolefine Δ_1	Toluol	Äther ? cis	Äther ? trans	Alkohol
%-Gehalt	66, 3	6, 3	1, 0	13, 1	3, 9	9, 3

Cycloolefin : Äther $81,0_2 : 18,9_7$

VIII. Abschnitt. Pyrolyse der Acetate des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2)

1. Darstellung der Acetate

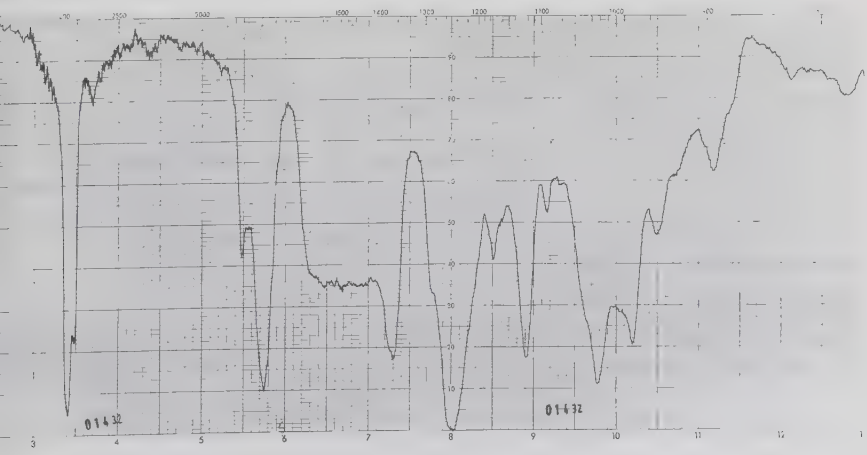
2,5 g reiner Alkohole wurden mit 3 g Essigsäureanhydrid und etwa 1 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Ölbad 140°).

Danach wurden 20 ml Wasser zugegeben, 15 Minuten unter Umschütteln im siedenden Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen im Scheidetrichter das Öl ausgeäthert und von der wässerigen Phase abgetrennt. Letztere wurde fünfmal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden zuerst mit 10 % Bicarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, bis neutrale Reaktion eingetreten war. Die Ätherlösung wurde über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und die Acetate im Vakuum destilliert. Der Geruch der beiden Acetate war typisch für die Ester.

a) cis-1-Methylcycloheptylacetat(-2)

Sdp. 84 - 85° / 12 mm $n_D^{20} = 1,4518$

Ausbeute: 2,8 g = 93,3 % der Theorie.



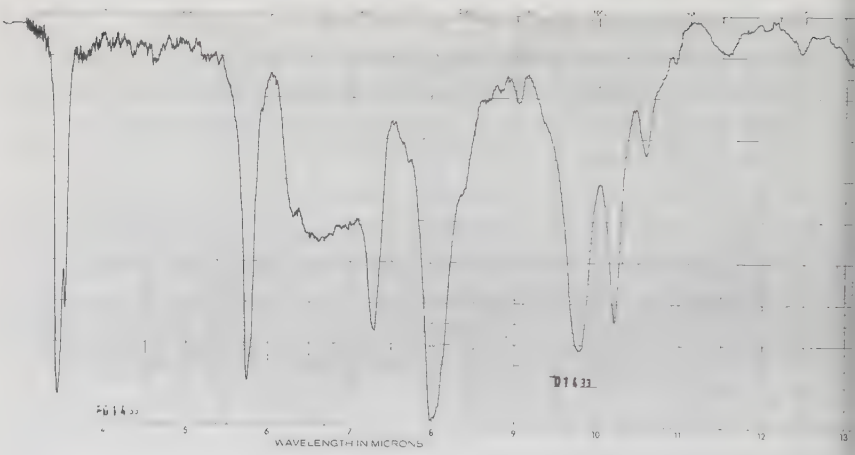
cis-1-Methylcycloheptylacetat(-2)

Einwaage $38,45_8$ mg / ml CS_2 Schichtdicke $0,41_5$ mm

b) trans-1-Methylcycloheptylacetat(-2)

Sdp. 87 - 88° / 12mm n_D^{20} = 1,4499

Ausbeute : 2,9 g = 96,6 % der Theorie.



trans-1-Methylcycloheptylacetat(-2)

Einwaage : unbekannt Schichtdicke : $0,41_5$ mm

2. Durchführung der Pyrolyse

Die Essigsäureester wurden in einer Pyrolyseapparatur mit nachgeschalteter Kühlfalle bei 480° im schwachen Stickstoffstrom umgesetzt.[121] Die Tropfgeschwindigkeit war dabei so bemessen, daß in 15 - 20 Sekunden ein Tropfen zugegeben wurde.

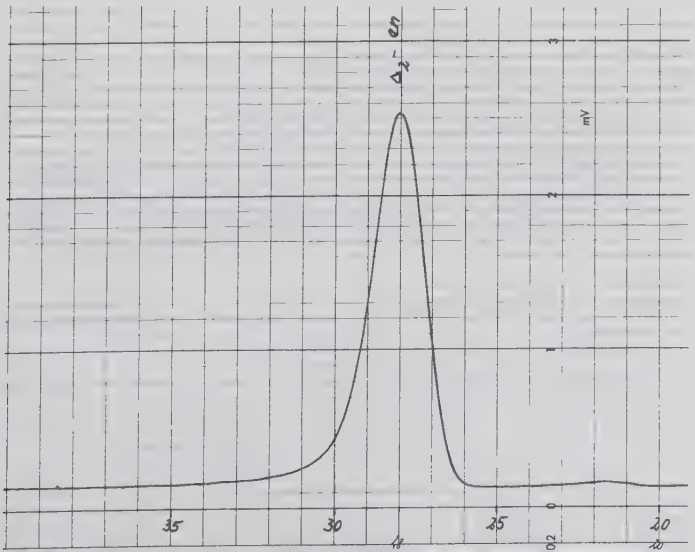
121) W. HÜCKEL und W. KRAUS, Liebigs Ann. Chem. 654, 49 (1962), S. 58. W. KRAUS, Diss. Universität Tübingen 1962. Vgl. a. C.H. DE PUY und R.W. KING, Chem. Rev. 60, 431 (1960).

Aufarbeitung:
Das in Äther aufgenommene Pyrolyseprodukt wurde mit Wasser und mehrmals mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Ausäthern der vereinigten, völlig neutralisierten, wässerigen Flüssigkeiten wurden die gesammelten Ätherauszüge mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und auf etwa 15 ml eingeengt.
Die Produkte wurden gaschromatographisch analysiert. Anschließend wurden sie präparativ geschnitten, im Schwefelkohlenstoff aufgefangen und ein IR-Spektrum der Produkte angefertigt. Durch Vergleiche mit den Spektren der reinen Vergleichssubstanzen konnten die Produkte identifiziert werden.

3. Gaschromatographische Analyse
PERKIN-ELMER Typ 116 12 m Hyprose / 2,5 at/ E = 2 / 80°, Trägergas He

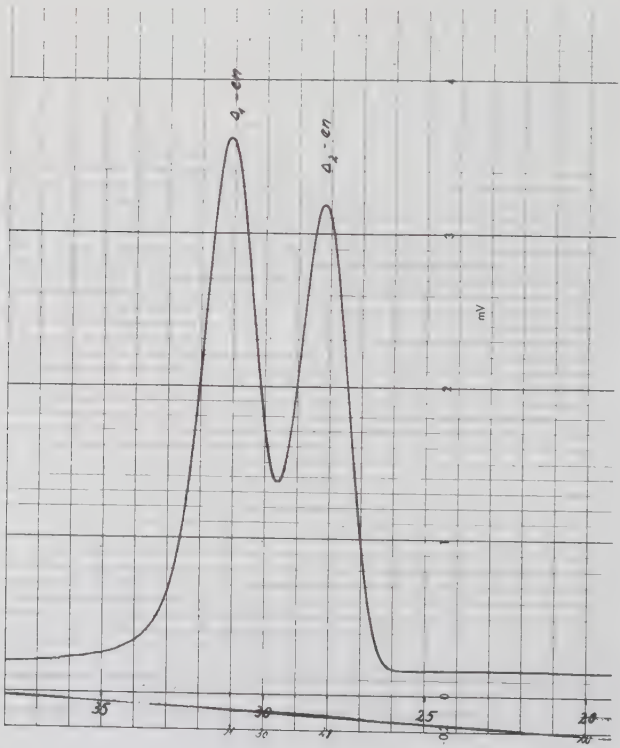
a) cis-Acetat

Substanz	Δ_2-Methylcyclohepten	Δ_1-Methylcyclo
Ret. zeit	28 Min.	--
%-Gehalt	100 %	0 %



b) trans-Acetat

Substanz	Δ_2-Methylcyclohepten	Δ_1-Methylcyclohepten
Ret. zeit	28, 3 Min.	31, 3 Min.
%-Gehalt	44, 55 %	55, 45 %



IX. Abschnitt. Darstellung, physikalische Eigenschaften und IR-Spektren der Vergleichssubstanzen für die präparative Methanolyse und Isopropylatspaltung der p-Toluolsulfonate, sowie für die Pyrolyse der Acetate

1. Darstellung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe

a) Tertiär-1-Methylcycloheptanol(-1)

Der tertiäre Alkohol wurde durch Grignardierung von Cycloheptanon mit Methylbromid dargestellt und nicht, wie bei N. ZELINSKY und S. NAMETKIN[122)123)] mit Methyljodid; so wurde eine höhere Ausbeute erhalten.[124)]

9 g Magnesiumspäne wurden mit etwas Jod angeätzt, mit 100 ml wasserfreiem Äther versetzt und unter Umrühren am Rückfluß so lange Methylbromid aus einer Bombe eingeleitet, bis alles Magnesium umgesetzt war. Anschließend wurde noch 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt. Zu obiger dunkler, eigenartig riechender Grignardlösung wurden 40 g frisch destilliertes Cycloheptanon - gelöst in 50 ml wasserfreiem Äther - im Laufe von 2 Stunden zugetropft.

Da die Reaktion exotherm verlief, mußte gut gekühlt werden. Anschliessend wurde noch 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt und dann mit Eiswürfeln zersetzt.

Das Magnesiumhydroxyd wurde mit verdünnter Salzsäure gelöst, die Ätherlösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen, bis neutrale Reaktion eingetreten war, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Ein Vorlauf zwischen 40° und 62°/12 mm enthielt nicht umgesetztes Cycloheptanon. Die Hauptmenge ging bei 74 - 76°/12 mm über.

---

122) N. ZELINSKY und S. NAMETKIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2683 (1902).

123) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 345, 140 (1906) (mit CH_3MgJ), Δ^1-Methylcyclohepten daraus mit $KHSO_4$.

124) Diss. E. MÖGLE, Universität Tübingen 1962.

Ausbeute : 27,5 g = 60,2 % der Theorie.

n_D^{20} = 1,4710 d_4^{20} = 0,94143 MR_D 38,08 ber. 38,47

Vom tertiären Methylheptanol wurde - in der für die 3,5-Dinitrobenzoate beschriebenen Weise - ein p-Nitrobenzoat hergestellt. Der Ester kristallisierte aus Petroläther (50 - 70°) in weißen Blättchen vom Schmp. 101°.

Analyse : $C_{15}H_{19}NO_4$ Molekulargewicht : 277,3

3,409 mg : 0,156 cm^3 N_2 bei 25° und 760 mm

5,24 % N ber. 5,05 % N

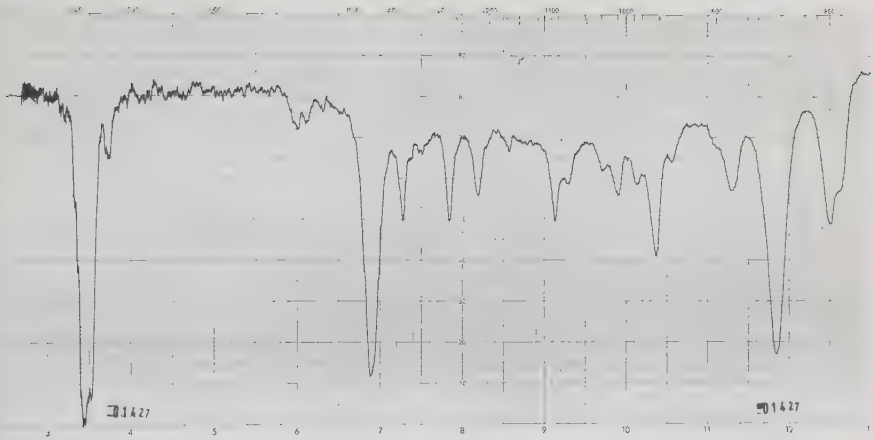
b) Δ_1-Methylcycloheptен[125]

Der Kohlenwasserstoff wurde durch milde Wasserabspaltung, indem man mit Jod kochte, aus dem tertiären Methylcycloheptanol dargestellt.[126]

10 g tertiäres Methylcycloheptanol wurden mit 0,2 g Jod 1 Stunde am Rückfluß auf 150° erhitzt. Anfangs destillierte Wasser ab.
Zur Entfernung des überschüssigen Jods wurde das Reaktionsprodukt nach dem Ausäthern, Trocknen (mit Calciumchlorid) und Abdestillieren des Äthers über eine lange Glasfüllkörperkolonne zweimal über Zinkstaub destilliert.
Das Olefin wurde anschließend noch zweimal über Natrium destilliert.
Sdp. 128 - 131°
Ausbeute : 6,0 g = 69,8 % der Theorie.
Analyse : C_8H_{14} Molekulargewicht 110,2
4,221 mg : 13,52 mg CO_2, 4,82 mg H_2O
87,41 % C ber. 87,19 % C, 12,78 % H ber. 12,80 % H
n_D^{20} = 1,4589 d_4^{20} = 0,82485 MR_D 36,52 ber. 36,48

125) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 345, 140 (1906), Konstanten fast dieselben.

126) P. PELOS und A. REYAR, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. (Paris) 204, 1350 (1937).



Δ_1-Methylcyclohepten
Filmaufnahme, Schichtdicke 0,05 mm

c) Δ_2-Methylcyclohepten

Das Δ_2-Methylcyclohepten wurde über mehrere Stufen erhalten. Zunächst wurde Cycloheptcn mit N-Bromsuccinimid in Allylstellung bromiert,[127] und dann das gebildete 1-Bromcyclohepten-2 mit Methylmagnesiumbromid in das gewünschte Cycloolefin überführt.

127) K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN und E. WINKELMANN, Liebigs Ann. Chem. 551, 109 (1942).

Die Darstellung des Cycloheptens erfolgte analog der Darstellung des Cyclohexens aus 50 g Cycloheptanol mit 40 g Kaliumbisulfat und 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure als wasserabspaltenden Mitteln.

Der Kohlenwasserstoff vom Sdp. 113 - 114° (über Na destilliert) wurde in 90,2 %iger Ausbeute (38,0 g) erhalten.
N-Bromsuccinimid war bei der Fa. SCHUCHARDT, München, erhältlich. Es war schwach gelb gefärbt.
Die Bromierung des Cycloheptens mit N-Bromsuccinimid wurde in Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen.[128]
Aus 30 g Cyclohepten, 55,5 g N-Bromsuccinimid und 0,4 g Dibenzoylperoxyd[129] wurden bei ca. 80° in 45,9 %iger Ausbeute 25,1 g 1-Bromcyclohepten-2 vom Sdp. 74 - 76°/10 mm erhalten.
n_D^{20} = 1,5308

Nun wurde in eine Aufschlämmung von 10 g Magnesium mit etwas Jod in 100 ml wasserfreiem Äther unter ständigem Rühren am Rückfluß so lange aus einer Bombe Methylbromid eingeleitet, bis alles Magnesium gelöst war. Nach ungefähr 5 Stunden war dies der Fall, und es wurde noch 1/2 Stunde weiter gerührt.
Zu der im Überschuß vorhandenen Lösung wurde unter ständigem Rühren am Rückfluß eine Lösung von 25 g 1-Bromcyclohepten-2 in 100 ml Äther im Verlauf von 3 Stunden zugetropft. Anschließend wurde 1/2 Stunde am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Eis zersetzt, das Magnesiumoxyhydrat mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, die ätherische Schicht abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wurde über eine Glasfüllkörperkolonne langsam abdestilliert und der Rückstand destilliert. Der Kohlenwasserstoff wurde anschließend zweimal über Natrium destilliert.

---

128) A.C. COPE, T.A. LISS und G.W. WOOD, J.Amer.chem.Soc. 79, 6289 (1957).
E. PESCH und S.C. FRIESS, J.Amer.chem.Soc. 72, 5756 (1950).

129) Herrn Dipl.Chem. Dr. M. BAUER danke ich für die Überlassung des Dibenzoylperoxyds.

Sdp. 127 - 128°

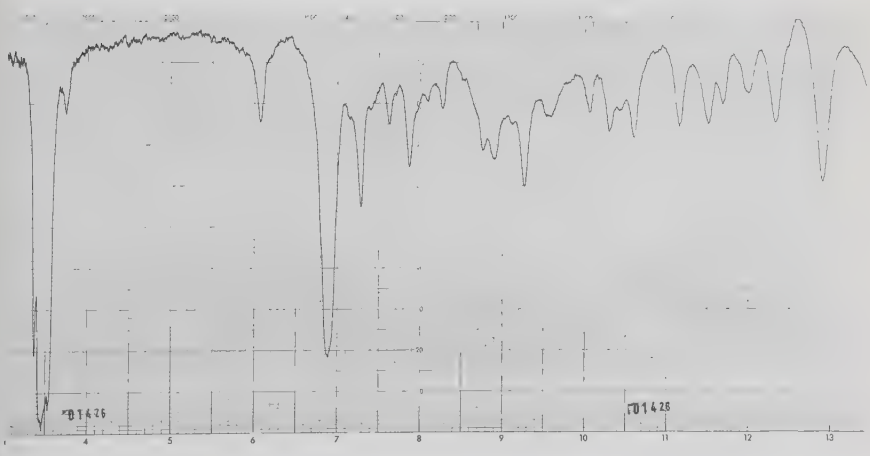
Ausbeute : 6,5 g = 41,3 % der Theorie

Analyse : C_8H_{14} Molekulargewicht 110,2

3,318 mg : 10,62 mg CO_2, 3,82 mg H_2O

87,35 % C ber. 87,19 % C 12,88 % H ber. 12,80 % H

n_D^{20} = 1,4562 d_4^{20} = 0,82368 MR_D 36,38 ber. 36,48



Δ_2-Methylcyclohepten

Filmaufnahme, Schichtdicke 0,05 mm

2. Darstellung der Methyläther des cis- und trans-1-Methylcycloheptanols(-2) und des tertiären Methylcycloheptanols

Die Äther wurden aus den reinen isomeren Alkoholen nach der Methode von E. MÜLLER und W. RUNDEL[130] mit Diazomethan und Bortrifluorid als Katalysator dargestellt.

Das Diazomethan wurde unmittelbar vor seiner Verwendung aus Nitrosomethylharnstoff freigesetzt.

Nach Zusatz von 2 ml Bortrifluoridätherat wurde unter Rühren am Rückfluß zu der ätherischen Alkohollösung bei Zimmertemperatur ein 90 - 100 %iger Überschuß an Diazomethanlösung zugetropft. Anschließend wurde nach einstündigem Rühren von gebildetem Polymethylen abfiltriert, die Ätherlösung je zweimal mit 2 n Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, nach Abdestillieren des Äthers wurde der im Vakuum destillierte Rückstand zur Entfernung nicht umgesetzten Alkohols etwa 1 Stunde am Rückfluß über Natrium gekocht und im Vakuum destilliert.

Von den gaschromatographisch rein erhaltenen Äthern wurden die Brechungsindices bestimmt, die Verbrennungsanalyse durchgeführt und die IR-Spektren aufgenommen.

a) Methyläther des tertiären 1-Methylcycloheptanols(-1)

3 g (ca. 25 m Mol) tertiäres 1-Methylcycloheptanol(-1) wurden in 50 ml wasserfreiem Äther gelöst und mit einer aus 7,5 g (ca. 50 m Mol) Nitrosomethylharnstoff erhaltenen ätherischen Diazomethanlösung zum Methyläther umgesetzt. Sdp. 63 - 65°/12 mm

Ausbeute : 1,2 g = 36,1 % der Theorie.

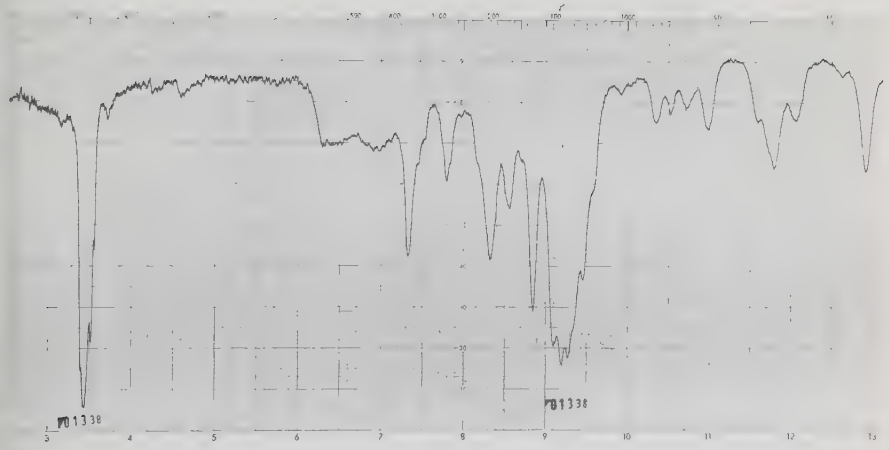
n_D^{20} = 1,4528

Analyse : $C_9H_{18}O$ Molekulargewicht 142,24

4,040 mg : 11,27 mg CO_2, 4,47 mg H_2O

76,13 % C ber. 76,00 % C, 12,38 % H ber. 12,75 % H

130) E. MÜLLER und W. RUNDEL, Z. Angew. Chemie 70, 105 (1958).



1-Methylcycloheptylmethyläther (-1)

Einwaage : unbekannt CS_2 Schichtdicke 0,39$_3$ mm

b) Methyläther des cis-1-Methylcycloheptanols (-2)

Es wurde mit denselben Mengen wie unter a) beschrieben gearbeitet.

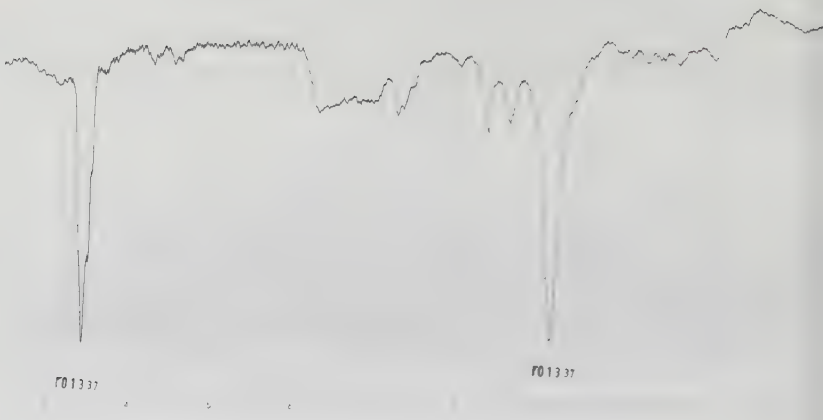
Sdp. 59 - 61°/12 mm n_D^{20} = 1,4504

Ausbeute : 1,3 g = 39,2 % der Theorie

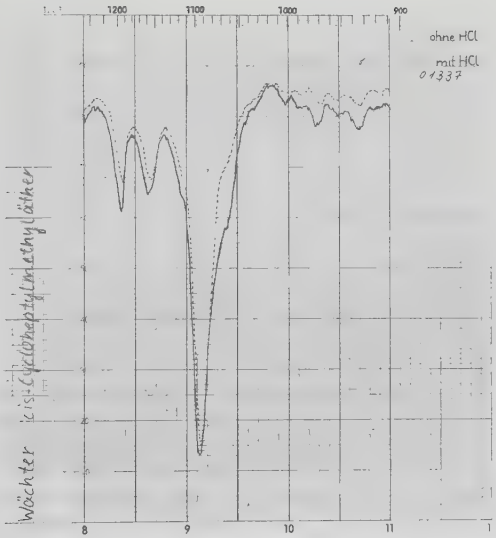
Analyse : $C_9H_{18}O$ Molekulargewicht 142,24

3,105 mg : 8,72 mg CO_2, 3,49 mg H_2O

76,64 % C ber. 76,00 % C, 12,58 % H ber. 12,75 % H



cis-1-Methylcycloheptylmethyläther(-2)
Einwaage : unbekannt CS_2 Schichtdicke : $0,39_3$ mm

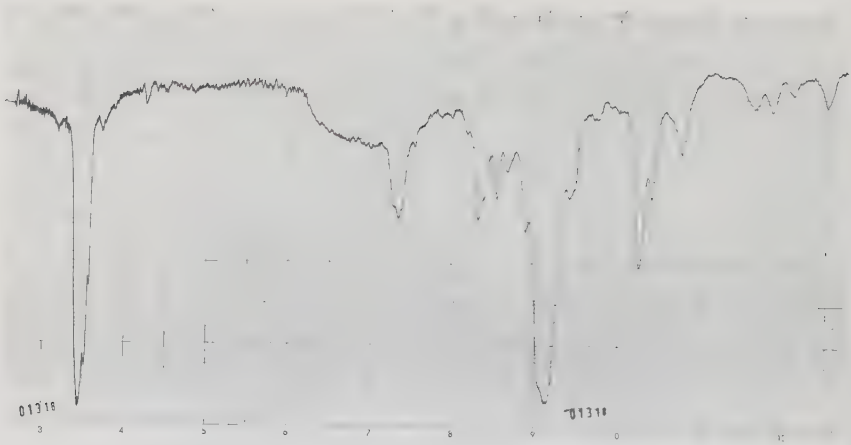


cis-1-Methylcycloheptylmethyläther(-2)
durch HCl beeinflußt
Einwaage : unbekannt CS_2 Schichtdicke: 0,39$_3$ mm

c) Methyläther des trans-1-Methylcycloheptanols(-2)

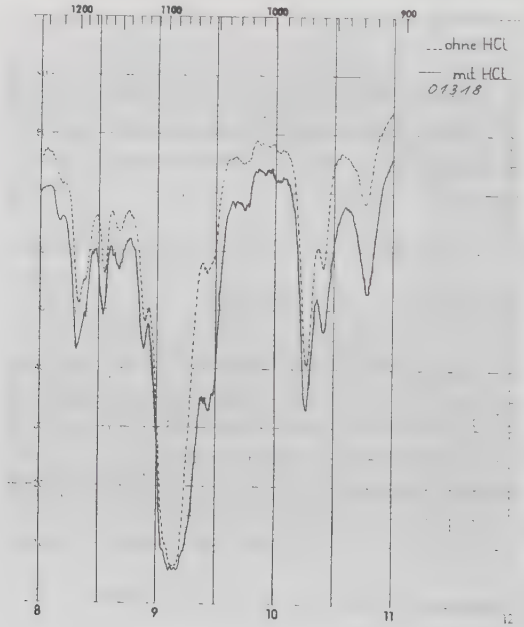
Auch hier wurde mit denselben Mengen wie unter a) beschrieben gearbeitet.
Sdp. 61 - 62°/12 mm n_D^{20} = 1,4468
Ausbeute : 1,1 g = 33,1 % der Theorie
Analyse : $C_9H_{18}O$ Molekulargewicht 142,243

4,050 mg : 11,36 mg CO_2 , 4,61 mg H_2O
76,55 % C ber. 76,00 % C , 12,74 % H ber. 12,75 % H



trans-1-Methylcycloheptylmethyläther(-2)

Einwaage : 133,86$_6$ mg / 5 ml CS_2 Schichtdicke : 0,39$_3$ mm



trans-1-Methylcycloheptylmethyläther(-2)

durch HCl beeinflußt

Einwaage : 133,86$_6$ mg / 5 ml CS_2 Schichtdicke : 0,39$_3$ mm

X. Abschnitt. Benzopersäuretitration der Kohlenwasserstoffe

1. Allgemeines

Alle Benzopersäuretitrationen wurden unter gleichen Bedingungen bei etwa -10° nach der von W. HÜCKEL und A. HUBELE[131] ausgearbeiteten Methode durchgeführt. Die Benzopersäurelösung wurde nach B.T. BROOKS und W. BROOKS[132] aus Natriumperoxyd und Benzoylchlorid hergestellt. Nach den Angaben von H.N. CALDERWOOD und L.W. LANE[133] sind solche Lösungen stabiler als die aus Natriumethylat und Benzoylperoxyd bereiteten. Um die von S.L. FRIES[134] bei der Oxydation cyclischer Ketone in Chloroformlösung beobachtete Katalyse der Benzopersäureoxydation durch Benzoesäure, die sich aus der Persäure bildet, von vornherein auszuschalten, wurde die Benzopersäurelösung stets frisch bereitet.

In Ermangelung eines Kryostaten wurden die Messungen im thermokonstanten Kälteraum durchgeführt. Die erforderliche Temperaturkonstanz - in der Regel ± 0,1° - wurde durch ein großes, mit gesättigter Kochsalzlösung gefülltes Gefäß erreicht, in welchem sich die Kolben mit den Reaktionslösungen befanden. Durch die große Wärmekapazität der Kochsalzlösung konnten die im Raume selbst unvermeidlichen Temperaturschwankungen aufgefangen werden.

Zur Herstellung der Kohlenwasserstoffstammlösungen wurde die Substanz in einen Meßkolben eingewogen und bis zur Marke mit Toluol aufgefüllt. Nach längerem Stehen im thermokonstanten Kälteraum wurde die durch Volumenkontraktion bedingte Verringerung des Volumens so oft mit kaltem Toluol ausgeglichen, bis keine Abnahme mehr festzustellen war. Die Kohlenwasserstoffstammlösungen sollten etwa 0,08 m sein.

---

131) J. prakt. Chem. (4) 7, 1 (1958).
132) J. Amer. chem. Soc. 55, 4309 (1933).
133) J. physic. Chem. 45, 108 (1941)
134) J. Amer. Chem. Soc. 71, 2571 (1949).

Sämtliche Angaben über die Konzentrationen der Lösungen beziehen sich auf die Meßtemperatur.

Zur Herstellung der Versuchlösungen wurden mit einer kalten Pipette 100 ml der kalten Kohlenwasserstoffstammlösung in einen in das Kältebad eingehängten Jodzahlkolben gegeben. Nach kurzer Zeit wurden, ebenfalls mit einer gekühlten Pipette, 100 ml der kalten Benzopersäurestammlösung zugegeben, der Kolben kräftig umgeschüttelt und sofort wieder in das Kältebad gebracht. Als Zeitpunkt des Beginns der Reaktion wurde der Augenblick genommen, an dem etwa die Hälfte der Benzopersäurestammlösung zugeflossen war.

Parallel zu jeder Meßreihe wurde ein Blindversuch unter genau denselben Bedingungen wie beim Hauptversuch, aber mit 100 ml reinen Toluols anstelle der Kohlenwasserstoffstammlösung durchgeführt.

Die tatsächlichen Ausgangskonzentrationen der beiden Reaktionspartner wurden experimentell ermittelt. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde mit den experimentell gefundenen Werten durchgeführt.

Zur Bestimmung der tatsächlichen Ausgangskonzentration des Kohlenwasserstoffs im Versuchsansatz wurde das Gemisch wesentlich längere Zeit im Kältebad gelassen als zu vollständigem Umsatz nötig gewesen wäre. Aus der Differenz zwischen dem Thiosulfatverbrauch der Blindprobe und dem des Hauptversuchs konnte die insgesamt umgesetzte Menge an Benzopersäure und an Kohlenwasserstoff, damit auch dessen Anfangskonzentration bestimmt werden.

Die Bestimmung der Anfangskonzentration der Benzopersäure erfolgte durch graphische Extrapolation der beim Blindversuch erhaltenen Werte für die Persäurekonzentration auf den Zeitpunkt t_o. Durch graphische Interpolation zwischen den einzelnen Meßwerten konnte die Konzentration der Benzopersäure für jeden Zeitpunkt der Messung ermittelt werden.

Je nach der Oxydationsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe wurden zu den einzelnen Titrationen von Zeit zu Zeit mit einer kalten Pipette 10 ml

der Versuchslösung aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in eine Mischung aus 25 ml 10 %iger Kaliumjodidlösung (p.A.) und 10 ml Eisessig einfließen gelassen. Als Zeitpunkt der Entnahme galt der Moment, in dem die Hälfte der Versuchslösung zu der essigsauren Kaliumjodidlösung zugeflossen war. Beim Blindversuch wurde ebenso verfahren.
Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte nach Umrechnung der ml n/10 Thiosulfat in Molaritäten nach der integrierten Gleichung für diese Reaktion zweiter Ordnung bei einem Überschuß an Benzopersäure :

$$k\,(1 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}) = \frac{2{,}303}{(a_o - b_o) \cdot t} \quad \log \quad \frac{b_o (a_o - x)}{a_o (b_o - x)}$$

dabei bedeuten :

a_o = Anfangskonzentration der Benzopersäure in Mol/1

b_o = Anfangskonzentration des Kohlenwasserstoffs in Mol/1

x = die zur Zeit t durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes verbrauchte Benzopersäure, ausgedrückt in ml n /10 Natriumthiosulfat, also Differenz aus (ml n/10 Thiosulfat der Blindprobe zur Zeit t) minus (ml n/10 Thiosulfat der zur Zeit t entnommenen Probe des Reaktionsgemisches) in Mol/1 umgerechnet.

t = Reaktionsdauer in sec.

Der bei den Mittelwerten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten angegebene mittlere Fehler, F_m, wurde nach der Methode der Fehlerquadrate berechnet.

$$F_m = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (f^2)}{n\,(n-1)}}$$

Dabei bedeuten :

f = Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert.

n = Anzahl der Einzelmessungen.

2. Meßreihen

a)' Cyclohepten

Einwaage : 3,106 g / 250 ml Toluol
Benzopersäurestammlösung : 0,10260 Mol/1
Kohlenwasserstoffstammlösung : 0,12918 Mol/1

Anfangskonzentration nach dem Zusammengeben von je 100 ml der Stammlösungen:
Benzopersäure : 0,05130 Mol/1 (aus dem Blindversuch)
Kohlenwasserstoff : 0,06459 Mol/1
Temperatur : $10^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$
Titrationsverlauf :

Nr.	Zeit t in min., sec.	Verbrauch (ml n/10 $Na_2S_2O_3$)	x (Mol/1)	% Umsatz	$k \cdot 10^3$
1	3 min. 20"	10,00	0,00130	2,53	1,99
2	14 ' 32 "	9,08	0,00565	11,01	2,51
3	30 ' 37 "	8,39	0,00850	16,57	1,64
4	44 ' 08 "	7,89	0,01165	22,71	1,66
5	57 ' 12 "	7,42	0,01410	27,48	1,64
6	79 ' 46 "	6,76	0,01745	34,01	1,74
7	97 ' 00 "	6,36	0,01915	37,32	1,49
8	121 ' 25 "	5,84	0,02190	42,68	1,47
9	169 ' 47 "	5,00	0,02645	51,55	1,46
10	212 ' 03 "	4,45	0,02900	56,52	1,54
11	288 ' 32 "	3,64	0,03305	64,41	1,38

$$k\,(\text{Mittel})_{3\text{-}11} = (1,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}\,(1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$$

b) Δ_1-Methylcyclohepten

Einwaage : 2, 6324 g / 250 ml Toluol

Benzopersäurestammlösung : 0, 10330 Mol/1

Kohlenwasserstoffstammlösung : 0, 09555 Mol/1

Anfangskonzentration nach dem Zusammengeben von je 100 ml der Stammlösungen :

Benzopersäure : 0, 05165 Mol/1

Kohlenwasserstoff : 0, 04777 Mol/1

Temperatur : $-10^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$

Titrationsverlauf :

Nr.	Zeit t in min., sec.	Verbrauch (ml n/10 $Na_2S_2O_3$)	x (Mol/1)	% Umsatz	$k \cdot 10^2$
1	4' 43"	8, 00	0, 01180	24, 7	2, 21
2	13' 15"	6, 10	0, 02115	44, 3	1, 88
3	18' 45"	4, 92	0, 02705	56, 6	2, 14
4	21' 53"	4, 47	0, 02930	61, 3	2, 21
5	24' 20"	4, 23	0, 03050	63, 8	2, 20
6	26' 24"	4, 07	0, 03130	65, 5	2, 17
7	28' 59"	3, 87	0, 03230	67, 6	2, 16
8	33' 33"	3, 48	0, 03425	71, 7	2, 23
9	38' 02"	3, 36	0, 03480	72, 8	2, 07
10	49' 45"	2, 93	0, 03685	77, 1	1, 95

$$k\,(\text{Mittel})_{3\text{-}10} = (2,14 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}\ (1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$$

c) Δ_2-Methylcyclohepten

Einwaage : 1,2178 g / 250 ml Toluol

Benzopersäurestammlösung : 0,16270 Mol/l

Kohlenwasserstofflösung : 0,04420 Mol/l

Anfangskonzentrationen nach dem Zusammengeben von je 100 ml der Stammlösungen :

Benzopersäure : 0,08135 Mol/l

Kohlenwasserstoff : 0,02210 Mol/l

Temperatur : $10^{o} \pm 0,1^{o}$

Titrationsverlauf :

Nr.	Zeit t in min., sec.	Verbrauch (ml n/10 $Na_2S_2O_3$)	x (Mol/l)	% Umsatz	$k \cdot 10^3$
1	1' 35 "	16,08	0,00090	4,1	5,41
2	20' 50 "	15,28	0,00500	22,6	2,61
3	40' 28 "	14,70	0,00785	35,5	2,35
4	58' 08 "	14,37	0,00955	43,2	2,13
5	133' 27 "	13,50	0,01400	63,3	1,07
6	234' 50 "	12,92	0,01680	76,0	1,43
7	342' 27 "	12,52	0,01845	83,5	1,27

$$k\,(\text{Mittel})_{2-7} = (1,81 \pm 0,26) \cdot 10^{-3}\,(1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$$

Lebenslauf

Ich, Bernd Jügen Hans W ä c h t e r , wurde am 14. 2. 1935 als Sohn des Kaufmanns Paul Wächter und seiner Ehefrau, Margarete, geb. Müller, in Stuttgart geboren und bin evangelischer Konfession.

Von 1941 - 1945 besuchte ich die Grundschule in Lorch/Württ. und anschließend die Oberschule für Jungen in Schwäb. Gmünd bis 1947. Von 1947 - 1949 besuchte ich die Oberschule in Lorch, ab 1949 das Parler-Gymnasium in Schwäb. Gmünd, an dem ich am 18. 2. 1954 die Reifeprüfung ablegte. Die Ergänzungsprüfung in Latein legte ich im April 1954 in Stuttgart ab.

Im Sommersemester 1954 begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Naturwissenschaften.

Am 1. 10. 1954 trat ich in die Apotheke in Plüderhausen als Praktikant ein. Im April 1955 wechselte ich die Lehrstelle und setzte meine Ausbildung in der Schiller-Apotheke in Heidenheim/Br. fort. Im September 1956 bestand ich in Stuttgart die Pharmazeutische Vorprüfung. Im Wintersemester 1956/57 begann ich in Tübingen das Studium der Pharmazie, das ich im Oktober 1959 mit dem Pharmazeutischen Staatsexamen abschloß.

Nach halbjähriger Kandidatenzeit in der Stadt-Apotheke in Gelsenkirchen-Buer, begann ich im Mai 1960 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Dr. h. c. H ü c k e l am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Tübingen mit der Ausführung der vorliegenden Doktorarbeit.

Meine Approbation als Apotheker erhielt ich am 1. 11. 1960.

Vom Wintersemester 1960/61 an war ich am Pharmazeutisch-chemischen Institut als wissenschaftliche Hilfskraft tätig. Am 1. 1. 1963 wurde ich als Vorlesungsassistent Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Am 12. 12. 1959 heiratete ich Fräulein Ruth Luckner.
Meine akademischen Lehrer außer Herrn Prof. W. Hückel waren die Herren Professoren und Dozenten
H. Auterhoff, R.E. Bader, K.G. Bergner, C.H. Brieskorn, K. Brodersen, E. Bünning, W. von Engelhardt, A. Grahle, H. Hellmann, K. Hummel, H. Kaiser, M. Kiese, G. Kortüm, W. Kossel, K.G. Krebs, H. Krüger, F. Lembeck, K. Mägdefrau, H. Mauser, F.P. Möhres, K. Mörike, R. Mosebach, E. Müller, P. Pulewka, J. Reinert, W. Rüdorff, R. Schmiedel, W. Schweizer, G. Weitzel, G. Wittig, W. Zimmermann.